

Synthese und Eigenschaften von 1,2,3,4 - Tetrachlorfulvenen

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

**Fritz-Georg Fick
aus Hamburg**

Marburg 1975

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Synthese und Eigenschaften von 1,2,3,4 - Tetrachlorfulvenen

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**vorgelegt von
Fritz-Georg Fick
aus Hamburg**

Marburg 1975

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 6.8.1975

Tag der mündlichen Prüfung: 17.9.1975

Berichterstatter: Professor Dr. K. Hartke

Mitberichterstatter: Professor Dr. Dr. h.c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand am
Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Philipps-
Universität Marburg/Lahn auf Anregung
und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Hartke.

Für seine großzügige Unterstützung
und seinen stets hilfreichen Rat
möchte ich Herrn Professor Hartke
an dieser Stelle herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
1. Einleitung	1
2. 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene	5
2.1. 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Azomethine (Weg A)	6
2.2. Grenzen der Synthesemethode	10
2.3. 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Iminiumsalze (Weg B)	13
2.4. Spektroskopische Daten	14
2.4.1. ¹ HNMR-Spektren	14
2.4.2. IR-Spektren	16
2.4.3. UV-Spektren	18
2.5. Isolierung des N- [1-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadienyl)cyclohexyl] propylaminhydrochlorids (<u>21</u>)	21
2.6. Lösungsmittelabhängigkeit der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien mit Azomethinen	22
2.7. Inversion des Cyclohexanringes in <u>38</u>	30
2.8. Vorschlag eines Reaktionsablaufes für die Umsetzung von TCP mit Azomethinen	31
3. 6-Monoheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene	34
3.1. TCP und Formimidsäureesterderivate	34

	Seite
3.2. pH-Abhängigkeit der Reaktion von TCP mit Formimidsäureesterderivaten	37
3.3. TCP und Alkyl- und Arylcarbonimidsäurederivate	39
3.4. TCP und Säureamidacetale	40
3.5. Nucleophile Substitution am C-6	41
3.6. Acylierung der Aminofulvene <u>53</u> und <u>54</u>	43
3.7. Spektrale Daten der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene	44
3.7.1. ¹ HNMR-Spektren	44
3.7.2. IR-Daten	48
3.7.3. UV-Daten	50
3.7.4. ¹³ CNMR-Spektren	50
3.8. Stabilität der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene	56
4. 6,6-Diheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene	57
4.1. TCP und Kohlenimidsäurederivate	57
4.2. Nucleophile Substitution am C-6	60
4.3. Spektrale Daten	61
5. Sterische Wechselwirkungen in 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen	66
6. Rotationshinderung an der =C-N -Bindung in 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen	74
7. CH -Acidität von 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen	83

7.1.	Protonierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-cyclopentadienylanions (<u>80</u>)	84
7.2.	Isomerisierung von 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen mit Säuren und Basen	89
7.3.	Spektrale Daten	95
7.4.	Versuche zur Bestimmung der CH -Acidität	98
7.4.1.	Potentiometrisch	98
7.4.2.	UV-spektroskopisch	98
8.	Dechlorierung von <u>42</u> zum Fulvalensystem	99
9.	Zusammenfassung	104
	Literaturverzeichnis	152

Experimenteller Teil

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	109
1,3-Bis-(äthylthio)-2-propanon	111
N- [1,3-Bis-(äthylthio)isopropyliden] propylamin	111
6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene Weg A und B	112
N- [1-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadienyl)-cyclohexyl] -propylamin-hydrochlorid (21)	113
5-Äthyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (22)	114
1,2,3,4-Tetrachlor-5-isobutyliden-1,3-cyclopentadien (23) Weg A und B	115
5-Benzyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (24) Weg A und B	116
1,2,3,4-Tetrachlor-5-cinnamyliden-1,3-cyclopentadien (25) Weg A und B	117
1,2,3,4-Tetrachlor-5-isopropyliden-1,3-cyclopentadien (26)	118
5-But-2'-yliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (27)	118
1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (28)	119
1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien (29) Weg A und C	120
1,2,3,4-Tetrachlor-5- [1,3-bis-(äthylthio)isopropyliden] -1,3-cyclopentadien (30)	121
Biskondensationsprodukte aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Azomethinen Weg D	122

1,1-Bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)- cyclohexan (<u>38</u>)	122
4-tert-Butyl-1,1-bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclo- pentadienyl)cyclohexan (<u>39</u>)	123
2-Methyl-1,1-bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclo- pentadienyl)propan (<u>40</u>)	124
2,2-Bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)- propan (<u>41</u>)	125
1',2',3',3a',3b',5',6'-Heptachlor-3a',3b'-dihydro- spiro [cyclohexan-1,7'-cyclopenta [a] pentalen] (<u>42</u>)	126
1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und <u>21</u>	127
1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und <u>29</u>	128
Reaktion von <u>38</u> mit Base	128
1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxymethylen-1,3-cyclo- pentadien (<u>49</u>) Weg E	128
5-Äthoxymethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclo- pentadien (<u>50</u>) Weg F und L	129
1,2,3,4-Tetrachlor-5-phenoxy-methylen-1,3-cyclo- pentadien (<u>51</u>)	131
5-Äthylthiomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclo- pentadien (<u>52</u>)	132
5-Aminomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclo- pentadien (<u>53</u>) Weg G	133
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N-methyl-aminomethylen)-1,3- cyclopentadien (<u>54</u>) Weg G, H und L	133
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N-dimethyl-aminomethylen)- 1,3-cyclopentadien (<u>55</u>) Weg E, G, I und K	135

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(1-N,N-dimethylamino-äth-1-yliden)- 1,3-cyclopentadien (<u>56</u>) Weg K	136
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(1-N,N-dimethylamino-isobut-1- yliden)-1,3-cyclopentadien (<u>57</u>)	137
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(α -N,N-dimethylamino-benzyliden)- 1,3-cyclopentadien (<u>58</u>)	138
N-Methyl-N- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien- 1-yliden)methyl] formamid (<u>59</u>) Weg L	139
N-Methyl-N- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien- 1-yliden)methyl] acetamid (<u>60</u>)	140
N- [(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)- methyl] acetamid (<u>61</u>)	140
N- [(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)- methyl] benzamidin (<u>62</u>)	141
N,N'-Bis- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien- 1-yliden)methyl] benzamidin (<u>63</u>)	142
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(chlor-N,N-dimethylamino- methylen)-1,3-cyclopentadien (<u>68</u>)	144
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(methoxy-N,N-dimethylamino- methylen)-1,3-cyclopentadien (<u>69</u>) Weg M und N	145
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N-dimethylamino-phenoxy- methylen)-1,3-cyclopentadien (<u>70</u>)	146
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N,N',N'-tetramethyl-diamino- methylen)-1,3-cyclopentadien (<u>71</u>)	147
1,2,3,4-Tetrachlor-5-(diphenoxymethylen)-1,3- cyclopentadien (<u>72</u>)	148
Protonierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopent- yliden-cyclopentadienylanions (<u>80</u>)	149

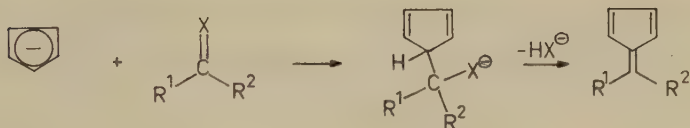
Isomerisierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-
1,3-cyclopentadiens (29) mit Trifluoressigsäure 149

1',2',3',5',6'-Pentachlor-spiro [cyclohexan-1,7'-
cyclopenta [a] pentalen] (94) 150

Theoretischer Teil

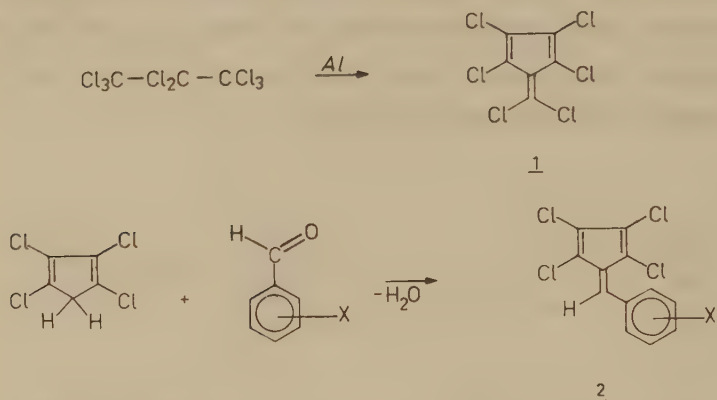
1. Einleitung

Fulvene werden im allgemeinen aus Cyclopentadienen und Carbonylderivaten synthetisiert. Dabei greift das Cyclopentadienylanion den Carbonylkohlenstoff nucleophil an, und die anschließende Eliminierung von HX führt zur Bildung der semi-cyclischen Doppelbindung des Fulvens.



So synthetisierte Thiele ¹⁾ erstmals Fulvene aus Aldehyden und Ketonen unter Alkalikatalyse. In neuerer Zeit wurden häufig carbonylanaloge Verbindungen verwendet, da sie bessere Abgangsgruppen als das Hydroxylanion enthalten. Meist wird dann eine bessere Ausbeute erzielt oder die Synthese überhaupt erst möglich. Dabei wurden Iminiumsalze ^{2,3,4,5,6,7)}, Oxoniumsalze ⁷⁾, Sulfoniumsalze ^{3,4)} und Acetoxychloralkane ⁸⁾ eingesetzt. Diese Synthesemethoden verlangen alle die Darstellung des Cyclopentadienylanions. Allein die Fulvensynthese nach Preisleben ^{9,10)} verzichtet auf den Einsatz des Anions und bringt Cyclopentadien, Keton und Amin in einem Eintopfverfahren zur Reaktion. Der Mechanismus ist bisher nicht näher untersucht worden (vgl. aber Lit. ¹¹⁾).

1,2,3,4-Tetrachlorfulvene⁺ waren zu Beginn meiner Arbeit nur vereinzelt beschrieben worden. So synthetisierte Roedig ¹²⁾ das Hexachlorfulven (1) aus Octachlorpropan, McBee und Mitarb. ^{13,14)} 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene (2) durch

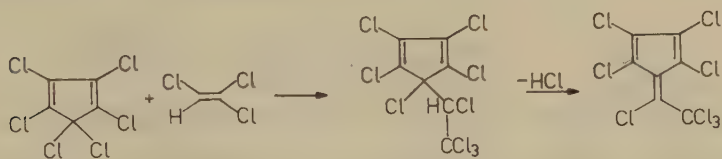


Kondensation von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien mit aromatischen Aldehyden in Methanol und das 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropyl-6-methylfulven (4) durch Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6,7-trimethylspiro [4,2] hepta-1,3-dien (3).



⁺: Für Fulvene wird im theoretischen Teil normalerweise die anschaulichere Fulvennomenklatur, im praktischen Teil dagegen die Nomenklatur nach Chemical Abstracts verwendet.

Mehrere Arbeitskreise erhielten 1,2,3,4,6-Pentachlor-6-trichlormethylfulven (5) durch Addition von Trichloräthylen an Hexachlorcyclopentadien unter Aluminiumchloridkatalyse und anschließender Eliminierung von HCl (15,16,17).



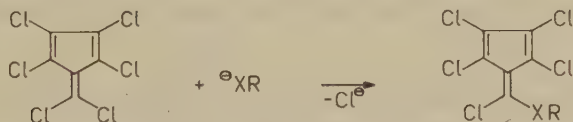
5

Neuerdings wurden noch drei weitere Synthesen für 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene veröffentlicht. So gelang Hafner ¹⁸⁾ die stufenweise Chlorierung von 6-Dimethylaminofulven, 6,6-Bis(dimethylamino)fulven und 6,6-Diphenylfulven (6) mit N-Chlor-



6

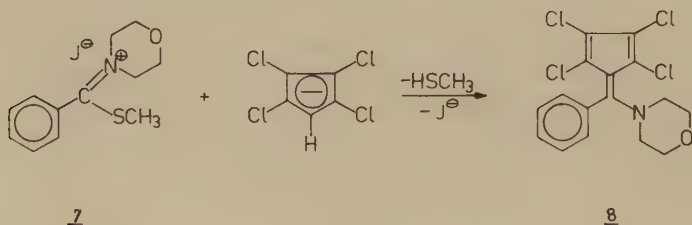
succinimid und McBee ¹⁹⁾, die von Roedig ¹²⁾ nicht weiter untersuchte, nucleophile Substitution am C-6 des Hexachlor-



1

fulvens. Für einen Einzelfall wurde von McBee ¹⁹⁾ ein Syntheseweg beschrieben, der auch zur Darstellung chlorfreier Fulvene Verwendung findet, nämlich die Reaktion des Tetrachlor-

cyclopentadienylanions mit N-(α -Methylthio-benzyliden)morpholinium-jodid (7) bei -30°C zum 1,2,3,4-Tetrachlor-6-morpholino-6-phenylfulven (8).



Als Fazit bleibt festzuhalten, daß einzig 6-Aryl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene in einem Schritt aus leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen synthetisierbar sind. Alle weiteren Darstellungsmöglichkeiten lassen sich entweder nur begrenzt anwenden oder laufen über mehrere Stufen. Daher war es reizvoll, einfache, möglichst variable Synthesen für dieses gekreuzte π -System zu finden.

1,2,3,4-Tetrachlorfulvene sind insofern von Interesse, als durch den induktiven Effekt der Chloratome die polare Grenzstruktur (9b) des Fulvensystems stärker am Grundzustand be-



teiligt sein sollte. Deshalb müßte die Polarisierung der semi-cyclischen Doppelbindung größer und ihre Stabilität kleiner

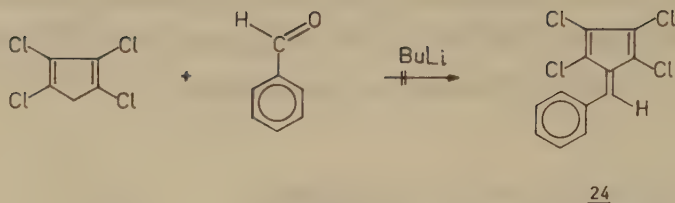
werden. Damit verbunden wäre eine leicht ablaufende, nucleophile Substitution am C-6 und eine Steigerung der C-H -Acidität an den α -Kohlenstoffatomen des Fulvensystems.

2. 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene

Die gängigen Fulvensynthesen lassen sich nicht einfach auf das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien (TCP)⁺ übertragen, da die Zersetzung des dabei als Zwischenstufe erforderlichen Tetrachlorcyclopentadienylanions (TCPA)⁺ bei Zimmertemperatur ¹³⁾ bekannt ist und schnell zu einem grünscharzen Teer führt. Selbst die Basizität von Pyridin, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid reicht aus, um diese Reaktion hervorzurufen. Ähnlich wie das Pentachlorcyclopentadienylanion ²⁰⁾ wird TCPA erst unterhalb -20°C hinreichend stabil. Eine Lösung von TCP und Propylamin in Chloroform bei -70°C zeigt im ¹HNMR-Spektrum kein scharfes Singulett für die beiden 5-Ring-Protonen, was auf einen schnellen Protonenaustausch hindeutet. Signale, die einem stabilen Salz zuzuordnen wären, konnte ich nicht feststellen. Eine Neutralisation mit wässrigem deuteriertem Chlorwasserstoff liefert neben viel monodeuteriertem auch dideuteriertes TCP.

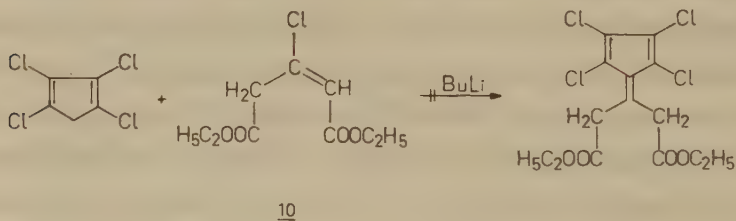
TCPA besitzt außerdem eine recht geringe Nucleophilie. So führt die Umsetzung von TCP mit Butyllithium und Benzaldehyd bei -70°C nicht zum 1,2,3,4-Tetrachlor-6-phenylfulven (24).

⁺: Im folgenden verwendete Abkürzungen



Ich konnte nur Ausgangsprodukte ¹HNMR-spektroskopisch nachweisen, obwohl die grüne Farbe der Lösung die Bildung des Anions unzweifelhaft anzeigte.

Trotz des leichteren Austritts von Chlorid verläuft die Reaktion mit 3-Chlor-2-penten-1,5-disäurediäthylester ^{21,22}) (10) ähnlich negativ.

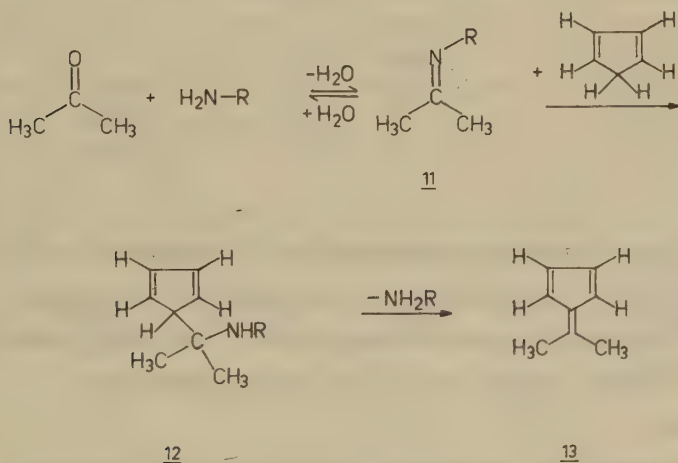


2.1. 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Azomethine (Weg A)

Aus der leichten Bildung des Anions folgt, daß TCP recht stark C-H -acide Methylenprotonen hat. Diese lassen sich üblicherweise unter Säure- und Basekatalyse mit Carbonylgruppen kondensieren. Analog reagieren Azomethine ^{23,24}) und verwandte Abkömmlinge der Carbonylfunktion mit C=N -Doppelbindung (z.B. Isothioamide, Isothioharnstoffe, Iminodithiokohlensäureester, Formamidine ^{25,26,27}), jedoch ist hier kein zu-

sätzlicher Katalysator notwendig. Als C-H -acide Verbindungen wurden dabei z.B. Malondinitril und Cyanessigester eingesetzt. Die Isothioamide, Isothioharnstoffe und Iminodithiokohlensäureester kondensieren unter Austritt von Mercaptan, während Azomethine und Formamidine Amin abspalten.

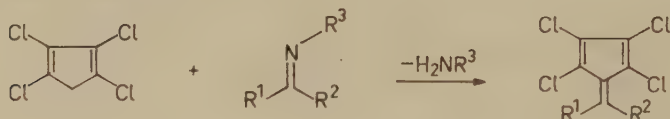
Die Fulvensynthese nach Freiesleben ^{9,10)} aus Keton, Amin und Cyclopentadien wird ähnlich ablaufen können. An das intermediär auftretende Azomethin 11 addiert sich das Cyclopentadien oder das Cyclopentadienylanion zur Mannichbase 12 , die dann unter Aminabspaltung das Fulven 13 bildet.



In der Patentvorschrift schreibt Freiesleben ⁹⁾, daß auch TCP nach dieser Methode umgesetzt werden kann, ohne allerdings eine Arbeitsvorschrift anzugeben. Ein Vorversuch zeigte aber sofort, daß auf diese Weise eine sinnvolle Synthese, wegen der Zersetzung des TCP, nicht möglich ist. Arbeitet man jedoch,

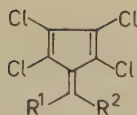
im Gegensatz zu Freiesleben, mit aminfreiem Azomethin in Anlehnung an Lit.^{23,24)} und senkt die Temperatur auf -78°C , so lassen sich aromatische und aliphatische 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene bequem darstellen.

Zu einer Lösung von TCP in Toluol unter Stickstoff bei -78°C tropfte ich langsam eine Lösung des Azomethins in Toluol. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelgrün. Nach dem Neutralisieren, Erwärmen, Ausschütteln mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels erhielt ich das entsprechende Fulven. Dabei wurden in der Regel 50% Umsatz erreicht, bezogen auf eingesetztes TCP.



Als Amine habe ich Methyl- und Propylamin eingesetzt, wobei allerdings dem Propylamin, wegen der besseren Reinigungsmöglichkeit des Azomethins, der Vorzug zu geben ist. Nach diesem Verfahren (Weg A) stellte ich die in Tab.1 aufgeführten Fulvene dar.

α , β -ungesättigte Azomethine führten nur beim Zimtaldehyd zur Bildung des Fulvens. Als Nebenreaktion trat eine Polymerisation des TCP ein. Im Gegensatz zu den übrigen Umsetzungen war aus dem Rohprodukt kein TCP mehr zu isolieren. Die Ausbeute an Fulven lag nur geringfügig über 50%. Mit N-Crotyliden-propylamin entstand nur Polymeres, während N-(3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yliden)benzylamin (14) zwar kein Polymeres, aber auch kein Fulven bildete.

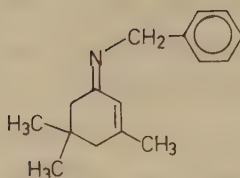


Verb.	R ¹	R ²	Farbe	Reinausbeute % ⁺ (Weg)
<u>22</u>	H	CH ₃	rotorange Nadeln	11 (A)
<u>23</u>	H	CH(CH ₃) ₂	" "	45 (A), 35 (B)
<u>24</u>	H	C ₆ H ₅	violette "	45 (A), 92 (B)
<u>25</u>	H	CH=CHC ₆ H ₅	" "	58 (A), 30 (B)
<u>26</u>	CH ₃	CH ₃	orange "	20 (A)
<u>27</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	" "	10 (A)
<u>28</u>	(CH ₂) ₄		" "	46 (A)
<u>29</u>	(CH ₂) ₅		rotorange Plättch.	21 (A) 85 (C) ⁺⁺
<u>30</u>	CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₂ SC ₂ H ₅	rote "	4 (A)

⁺: bezogen auf eingesetztes TCP

⁺⁺: bezogen auf eingesetztes Ammoniumsalz 21

Tab. 1 : Aus Azomethinen oder Iminiumsalzen und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien gewonnene
1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 22 - 30

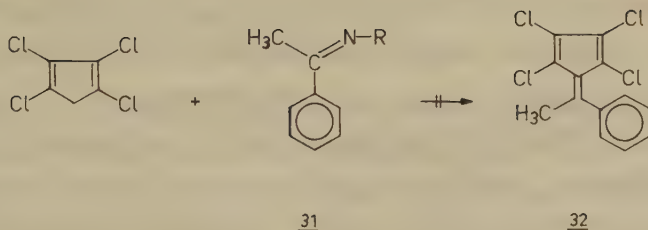


14

Die Isolierung der Substanzen macht Schwierigkeiten, da noch mindestens die Hälfte des eingesetzten TCP im Reaktionsgemisch enthalten ist. Besonders 29 ähnelt in seinem Lösungsverhalten sehr dem TCP, bildet übersättigte Lösungen, isomerisiert leicht (vgl. Ausführungen S. 89) und ist mit schlecht abzutrennenden Nebenprodukten verunreinigt. Chromatographische Trennmethode, Destillation und Umkristallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln erwiesen sich als ungeeignet. Erst Ausfrieren einer Petrolätherlösung in flüssiger Luft, anschließendes langsames Erwärmen und Abfiltrieren bei -30°C lieferte das Fulven 29 als Festsubstanz. Im Gegensatz dazu fallen 25 und 28 im Rohprodukt fast analysenrein aus.

2.2. Grenzen der Synthesemethode

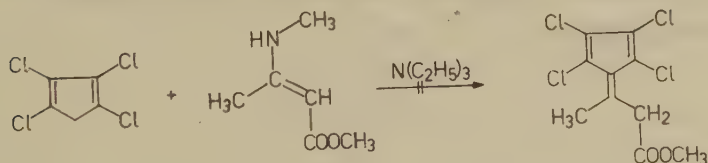
Sind die protonierten Azomethine am Carbonylkohlenstoff zu wenig elektrophil, z.B. N-(α -Methylbenzyliden)propylamin (31), so unterbleibt die Bildung des Fulvens, z.B. 32 . In diesem Falle reicht die Basizität des Stickstoffs offensichtlich noch aus , um das Anion zu erzeugen, da sich die Lösung lang-



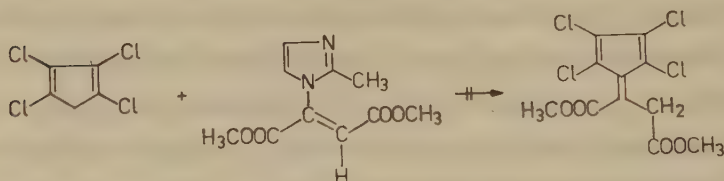
sam dunkelgrün färbt. Im neutralisierten und hydrolysierten Reaktionsansatz läßt sich ¹HNMR-spektroskopisch aber nur TCP und Acetophenon nachweisen. Sterische Gründe dürften für die fehlende Fulvenbildung beim N-(3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yliden)benzylamin (14) verantwortlich sein, weil auch hier die Farbänderung und damit die Bildung des Anions zu beobachten ist.

Eine Reaktion tritt ebenfalls nicht ein, wenn das Azomethin zu wenig basisch ist. Eine Mischung aus TCP und einem Anil hat durch die geringe Bildung des TCPA selbst bei 20°C erst nach einer halben Stunde einen grünscharzen Schimmer, was ein eindeutiges Zeichen zu geringer Basizität ist.

Bildet sich aus dem Azomethin das tautomere Enamin, so unterbleibt die Fulvenbildung, wie die Umsetzung von TCP mit 3-Methylamino-2-butensäuremethylester ²⁸⁾ (33)



bei -60°C unter Stickstoff in Toluol zeigt. Die Basizität des Aminstickstoffs ²⁹⁾ ist außerdem so gering, daß Triäthylamin als Katalysator zugesetzt werden muß. Beim 2-(2-Methylimidazol-1-yl)trans-2-buten-1,4-disäuredimethylester ³⁰⁾ (34) lassen sich ¹HNMR-spektroskopisch ebenfalls nur Ausgangsprodukte nachweisen, obwohl Base und austretende Gruppe in demselben Molekülteil lokalisiert sind und daher eine Vororientierung des TCPA möglich wäre.



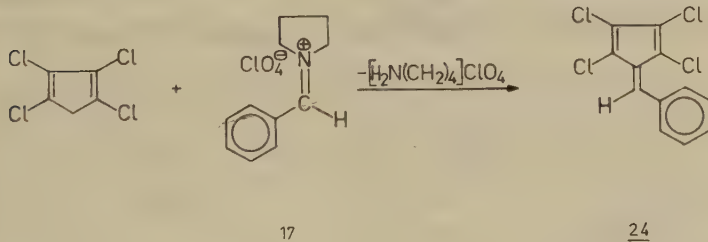
34

Die Unfähigkeit des TCPA, Enamine zu substituieren, macht auch den geringen Umsatz bei der Darstellung des Fulvens 30 verständlich. Neben dem Enamin liegen nach spektroskopischer Aussage bei 20°C nur 20-30% Azomethin vor. Die Einstellung des Tautomerengleichgewichtes dürfte unter den Reaktionsbedingungen so langsam erfolgen (vgl. Lit. ³¹⁾), daß sich nur das im Gleichgewicht vorhandene, aber allein reaktionsfähige Azomethin umsetzt.

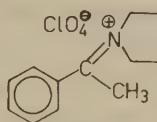
2.3. 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und

Iminiumsalze (Weg B)

Um 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene bei Zimmertemperatur synthetisieren zu können, muß man stärker basische Katalysatoren vermeiden und gleichzeitig Carbonylkomponenten mit hoher Elektrophilie verwenden, da das TCP nur schwach nucleophil ist. In Anlehnung an die gute Reaktion der Azomethine, versuchte ich, die Iminiumsalze einzusetzen, da sie beide Voraussetzungen erfüllen. Es zeigte sich, daß nur Iminiumsalze der reaktiven aliphatischen und aromatischen Aldehyde (z.B. 17) mit TCP in siedendem THF kondensieren.



Die Iminiumsalze von Ketonen reagieren auch bei Zusatz der schwachen Base DMSO als Katalysator nicht. N-(α -Methylbenzyliden)pyrrolidinium-perchlorat (35) bildet selbst mit



TCPA bei -78°C kein Fulven. Gegenüber der Tetrachlorfulvensynthese aus TCP und aromatischen Aldehyden in siedendem Methanol ¹³⁾ bietet diese Darstellung den Vorzug der fehlenden Zersetzung des TCP, da ein nicht basisches Lösungsmittel verwendet wird. Die Ausbeuten sind in Tab. 1 unter Weg B angegeben.

2.4. Spektroskopische Daten

2.4.1. ^1H NMR-Spektren

Die ^1H NMR-Daten der dargestellten Fulvene sind in Tab. 2 zusammengestellt. Als Beispiel zeigt Abb. 1 das ^1H NMR-Spektrum des 6-Äthyl-1,2,3,4-tetrachlor-6-methylfulvens (27).

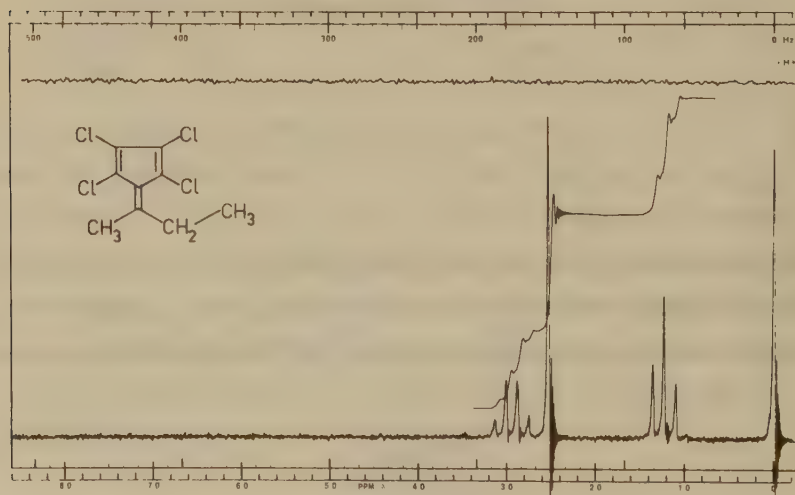
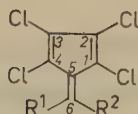


Abb. 1 : ^1H NMR-Spektrum (CCl_4) des 6-Äthyl-1,2,3,4-tetrachlor-6-methylfulvens (27)



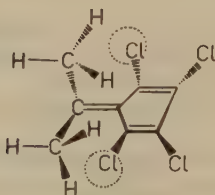
Verb.	R ¹	R ²	α -C-H -Prot.	andere Prot.
<u>22</u>	H	CH ₃	2,42 (d, J: 7,8) (2,0 Lit. ³²) ⁺	6,95 (q, H ₆) (5,9-6,3)
<u>23</u>	H	CH(CH ₃) ₂	3,86 (m, J(CH, H ₆) : 10,6)	6,55 (d, H ₆) 1,18 (d, CH ₃ , J(CH ₃ , CH): 6,7)
<u>24</u>	H	C ₆ H ₅		7,60 (s, H ₆) 7,45 (m, C ₆ H ₅)
<u>25</u>	H	CH _a =CH _b C ₆ H ₅	8,17 (q, H _a , J(H _a , H _b): 15,7 , J(H _a , H ₆): 11,5) ⁺⁺	7,5 (m, C ₆ H ₅) 7,16 (d, H ₆) 7,15 (d, H _b)
<u>26</u>	CH ₃	CH ₃	2,52 (s) (2,17 Lit. ³³)	
<u>27</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	2,91 (q, CH ₂) 2,54 (s, CH ₃)	1,26 (t, CH ₃ , J: 7,6)
<u>28</u>	(CH ₂) ₄		3,07 (m) (2,68 Lit. ³³)	1,78 (m, CH ₂) (1,80)
<u>29</u>	(CH ₂) ₅		3,15 (m) (2,68 Lit. ³³)	1,82 (m, CH ₂) (1,80)
<u>30</u>	CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₂ SC ₂ H ₅	4,22 (s)	2,54 (q, CH ₂) 1,25 (t, CH ₃ , J: 7,4)

⁺: chemische Verschiebungen für die chlorfreien
Fulvene gleicher Struktur

⁺⁺: berechnet als Spektrum 1. Ordnung

Tab. 2 : ¹HNMR-Daten (CCl₄) der 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene
22 - 30, δ (TMS = 0,00 ppm), J_{H,H} : Hz

Die α -Methyl- und α -Methylenprotonen in den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen sind gegenüber den nicht chlorierten Vertretern alle um ungefähr 0,4 ppm zu niederem Feld verschoben. Dafür kann die geringe π -Elektronendichte am C-6 verantwortlich sein. Eine stärkere Verschiebung zu niederem Feld wird aber zusätzlich durch die Anisotropie der C-Cl-Bindungen ³⁴⁾ und der freien Elektronenpaare an den benachbarten Halogenatomen bedingt.



Eine Abschätzung der einzelnen Beträge ist wohl nicht möglich.

2.4.2. IR-Spektren

In Tab. 3 sind wesentliche IR-Daten der Fulvene 22 - 30 zusammengefaßt. In Abb. 2 wird ein typisches IR-Spektrum wiedergegeben. Zwei Banden, bei 1650-1600 und 1570-1550 cm^{-1} , charakterisieren das π -System. Bei der höheren Wellenzahl könnte die semicyclische Doppelbindung, bei der niederen das π -System des Cyclopentadienringes absorbieren. Meuche ³³⁾ und Thiec ³⁵⁾ ordnen die Banden für die nicht chlorierten 6-Alkylfulvene analog zu (vgl. Ausführungen S. 73f).

Verb.	1650 - 1500	1350 - 1200	< 1200 cm ⁻¹
<u>22</u>	1638 (s) 1560 (s)	1245 (s) 1234 (s)	783 (m) 700 (m)
<u>23</u>	1638 (s) 1568 (s)	1257 (s) 1247 (s)	827 (m) 693 (m)
<u>24</u>	1614 (s) 1609 (s) 1592 (m) 1557 (s)	1254 (s) 1242 (s) 1198 (m)	920 (m) 890 (m) 828 (m) 733 (s) 682 (s) 657 (m)
<u>25</u>	1607 (s) 1586 (s) 1550 (m)	1257 (s) 1241 (m)	1086 (m) 981 (m) 971 (s) 743 (m) 711 (m) 681 (m)
<u>26</u>	1600 (s) 1545 (s)	1278 (s) 1260 (m)	715 (m)
<u>27</u>	1600 (s) 1545 (s)	1275 (s) 1265 (m)	714 (s)
<u>28</u>	1615 (s) 1549 (m)	1276 (s) 1259 (m) 1253 (m)	1175 (m) 714 (m) 700 (m)
<u>29</u>	1597 (s) 1546 (s)	1277 (s) 1256 (m) 1247 (m)	1136 (m) 724 (m) 707 (m)
<u>30</u>	1576 (m) 1556 (m)	1287 (s) 1261 (m) 1198 (m)	
TCP	1595 (s)	1255 (m) 1245 (s) 1215 (m)	917 (m) 670 (m)

Tab. 3 : Charakteristische IR-Daten der 1,2,3,4-Tetrachlor-fulvene 22 - 30, als Vergleich 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien

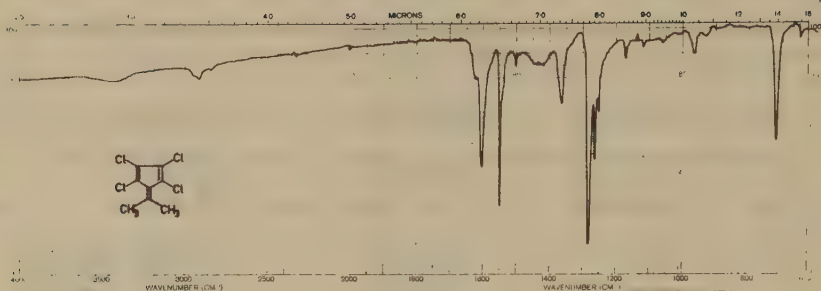


Abb. 2 : IR-Spektrum (KBr) des 1,2,3,4-Tetrachlor-
6,6-dimethylfulvens (26)

Das Bandensystem bei $1290-1250\text{ cm}^{-1}$, das sich auch beim TCP findet, dürfte den C-C -Einfachbindungen des Cyclopentadienringes zuzuordnen sein. Interessant erscheint ferner, daß die Methylgruppen am C-6 in den Produkten 22, 26 und 27 keine scharfen, sondern breite verschwommene Banden bei 1430 cm^{-1} ergeben (s. Abb. 2). Als Grund könnte man eine gehinderte Rotation der CH_3 -Gruppe um die C-C -Bindung annehmen, wie dieses für das 6,6-Dimethylfulven in der Gasphase nachgewiesen ist ³⁶). Die Protonen wären dann nicht mehr äquivalent und könnten zu der verwaschten Deformationschwingung führen. Ebenso fällt die geringe Intensität der C-H -Valenzschwingung dieser Methylgruppen auf.

2.4.3. UV-Spektren

Die UV-Daten der Fulvene 22 - 30 sind in Tab. 4 zusammengestellt; eine charakteristische Kurve zeigt Abb. 3. Die

Verb.	$\lambda_{\max}$: [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}$: [nm] (lg ϵ)	Lösungsmittel
<u>22</u>	274 (4,21)	400 (2,58)	Cyclohexan
<u>23</u>	276 (4,27)	402 (2,78)	"
<u>24</u>	245 (3,84) 335 (4,32)	430 (2,65)	"
<u>25</u>	252 (3,70) 379 (4,69)		"
<u>26</u>	288,5 (4,24)	406 (2,82)	"
<u>27</u>	290 (4,28)	405 (2,80)	"
<u>28</u>	292 (4,28) 302,5 (4,27)	406 (2,82)	"
<u>29</u>	299 (4,31)	405 (2,83)	"
<u>30</u>	298,5 (4,22) 350 (3,62)		"
TCP	275 (3,65)		"
<u>23</u>	276 (4,27)	395 (2,80)	Methanol
<u>25</u>	255 (3,56) 385 (4,67)		"
<u>26</u>	290 (4,28)	399 (2,87)	"
<u>28</u>	292 (4,32) 302,5 (4,31)	380 (2,88)	"

Tab. 4 : Vergleich der UV-Maxima und lg ϵ -Werte der
1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 22 - 30 mit dem
1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien

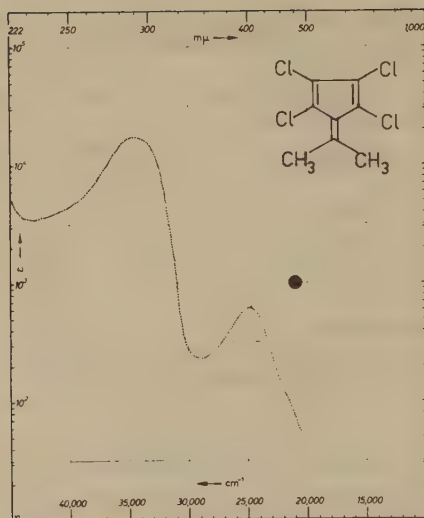


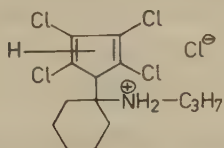
Abb. 3 : UV-Spektrum des 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6-dimethylfulvens (26) in Cyclohexan

UV-Spektren der nicht mit exocyclischen Doppelbindungen konjugierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene weisen zwei Maxima auf: ein schwaches bei 405 nm und ein intensives bei 290 nm. Die langwellige Bande wird ein $n-\pi^*$ -Übergang sein, da besonders bei der Verbindung 28 eine ausgeprägte, hypsochrome Verschiebung beim Übergang von Cyclohexan zu Methanol als Lösungsmittel festzustellen ist. Verbindung 28 zeigt außerdem in Cyclohexan eine deutliche Feinstruktur der Bande bei 290 nm, die in Methanol nur wenig verwaschener wird. Bei allen anderen Fulvenen findet sich diese Feinstruktur nur angedeutet. Sie wird auf die, an Modellen gut sichtbar, recht starre und nahe-

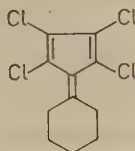
zu planare Struktur des gesättigten 5-Ringes in der Verbindung 28 zurückzuführen sein. In allen anderen Fulvenen sind die Substituenten mehr oder weniger beweglich. Die einzelnen Konformeren könnten sich im Absorptionsmaximum geringfügig unterscheiden und so zu einer Auslöschung der Feinstruktur beitragen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die Meuche ³³⁾ an den strukturanalogen nicht chlorierten Fulvenen gewonnen hat. Dort besitzt gerade der Sechsering die ausgeprägteste Feinstruktur. Als Grund wird das Vorliegen einer starren Sesselkonformation angenommen.

2.5. Isolierung des N- [1-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadienyl)cyclohexyl] propylamin-hydrochlorids (21)

Beim Aufarbeiten der verschiedenen Reaktionsansätze aus TCP und Azomethinen beobachtete ich, daß die Fulvenfarbe entweder schon vor oder erst nach dem Neutralisieren und anschließendem Ausschütteln mit Wasser auftritt. So werden 25 und 28 während der Umsetzung bei -78°C , 23 und 29 aber erst beim Aufarbeiten gebildet. Dieses Verhalten setzt ein Zwischenprodukt, z.B. 21, voraus, dessen Isolierung als Hydrochlorid im Falle des Fulvens 29 gelang.



21



29

21 fällt aus der neutralisierten Reaktionsmischung bei -20°C aus und läßt sich abnutschen. Umfällen aus basefreiem Chloroform mit Petroläther ergibt das reine Ammoniumsalz. Die vorgeschlagene Struktur wird durch die Elementaranalyse, die $^1\text{HNMR}$ -Daten (CF_3COOH) [6,2-8,0 ppm (breit, NH_2), 5,1 ppm (s, 5-Ring-H)] , die IR-Daten (Paraffin) [3200-2300 (s, NH_2)] und das UV-Spektrum (Cyclohexan/Chloroform 24+1) [λ_{max} : 305 nm (lg ϵ : 3,49)] gestützt.

Folgende chemische Beobachtungen schließen zusätzlich jede andere sinnvolle Struktur aus: Eine Lösung in Chloroform zerfällt sich thermisch langsam sowohl in TCP und N-Cyclohexylidenpropylamin-hydrochlorid als auch in das Fulven 29 und Propylamin-hydrochlorid, was $^1\text{HNMR}$ -spektroskopisch zu verfolgen ist. Trockenes Erhitzen des instabilen Salzes ergibt ebenfalls diese vier Verbindungen. Wird die frische Chloroformlösung dagegen mit der schwachen Base Wasser durchgeschüttelt, so enthält das Chloroform anschließend nur Fulven 29 , das Wasser Propylamin-hydrochlorid. Schon unter Druck in der KBr -Tablette ist die Bildung des Fulvens zu beobachten.

Die Isolierung von 21 erlaubt daher auch eine bessere Darstellung des Fulvens 29 in zwei Schritten (Weg C).

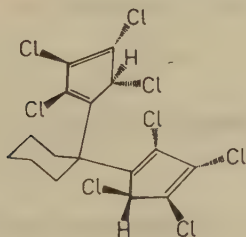
2.6. Lösungsmittelabhängigkeit der Umsetzung von 1,2,3,4-

Tetrachlor-1,3-cyclopentadien mit Azomethinen

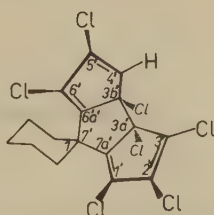
Die Variation des bei der Reaktion von TCP mit Azomethinen verwendeten Lösungsmittels ergab, daß die Fulvenbildung mit

zunehmender Lösungsmittelpolarität abnimmt bzw. ganz unterbleibt. Als Lösungsmittel setzte ich Chloroform (E_T : 39,1)³⁷⁾, Aceton (E_T : 42,2) und eine Mischung aus Propylencarbonat und Acetonitril (1:1) (E_T : 46,6 und 46,0) ein. Dabei macht sich die leichtere Bildung des Fulvens 28 (vgl. S. 21) gegenüber z.B. 29 bemerkbar. Selbst in Propylencarbonat/Acetonitril gelingt die Synthese von 28 in geringer Ausbeute, während 29 auch nicht in Spuren auftritt.

Ein überraschendes Ergebnis liefert die Umsetzung von TCP mit N-Cyclohexylden-propylamin in THF (E_T : 37,4). Weder das Fulven 29 noch das Ammoniumsalz 21, sondern zwei Biskondensationsprodukte 38 und 42 sind ¹HNMR-spektroskopisch nachzuweisen.



38



42

Der Strukturvorschlag von 38 gründete sich auf ¹HNMR-, MS-, IR- und UV-Spektren. Die spektroskopisch nicht eindeutig zu fixierende Stellung der 5-Ring-Protonen wurde kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse³⁸⁾ im Sinne der Formel 38 geklärt. Die genaue Struktur und einige Strukturdaten sind in

Abb. 4 dargestellt.

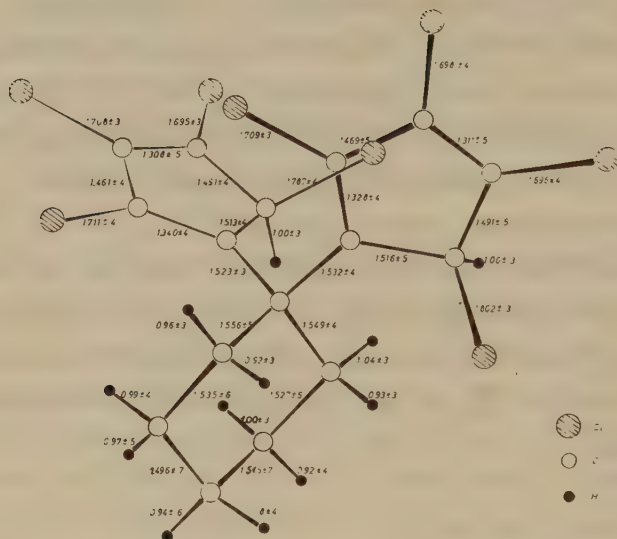


Abb. 4 : Daten der Röntgenstrukturanalyse von 38

Verbindung 42 ist nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert worden, da ich keine geeigneten Kristalle züchten konnte. So beruht der Strukturvorschlag nur auf den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Daten. Die Elementaranalyse ergibt die Summenformel $C_{16}H_{11}Cl_7$ und stimmt mit dem Molekülpeak bei m/e 448-458 im Massenspektrum überein. Die Isotopenverteilung im Massenspektrum ist charakteristisch für sieben Chloratome ³⁹⁾ (s. Abb. 5). 42 muß sich demnach aus zwei Molekülen TCP und einem Molekül N-Cyclohexyliden-

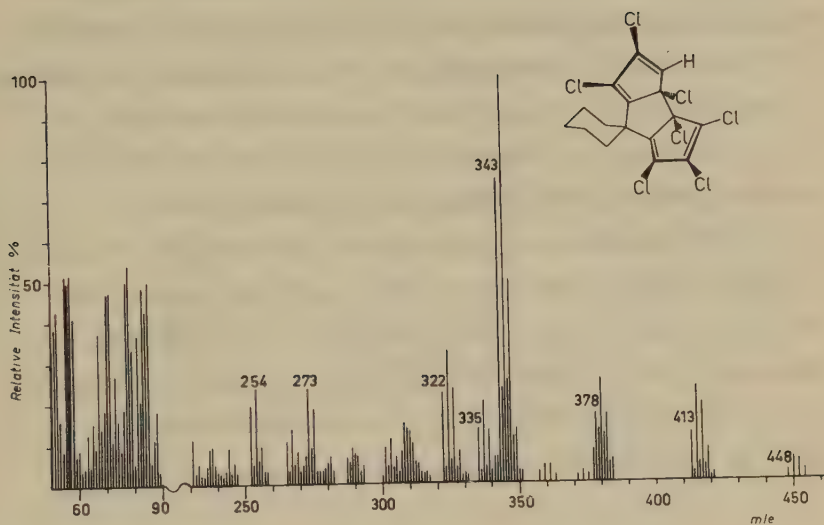


Abb. 5 : Massenspektrum von 42

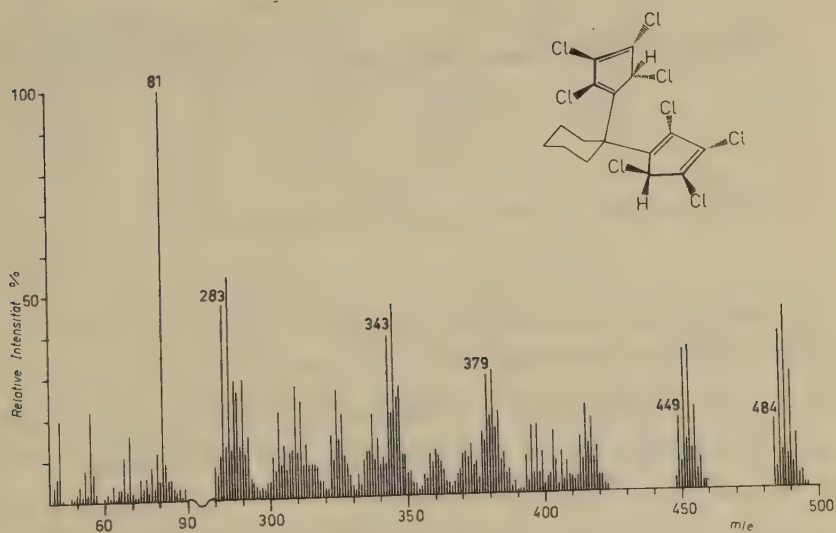


Abb. 6 : Massenspektrum von 38

propylamin unter Austritt von Amin und HCl gebildet haben. Beim Vergleich der Massenspektren von 38 (s. Abb. 6) und 42 fällt auf, daß der Massenpeak bei m/e 81 in 38 den Basispeak bildet, während er in 42 nicht besonders hervorgehoben ist. Daher kann man eine unterschiedliche Bindung des Cyclohexanringes in beiden Biskondensationsprodukten vermuten.

Im ^1HMR -Spektrum von 42 erscheinen ein Singulett bei 6,42 ppm und ein sehr breites Multiplett bei 2,6-1,3 ppm im Verhältnis 1:10,6 . Das Singulett liegt im Bereich, der für olefinische Protonen kennzeichnend ist. Eine entsprechende C-H -Valenzschwingung läßt sich im IR-Spektrum bei 3090 cm^{-1} schwach erkennen (s. Abb. 7).

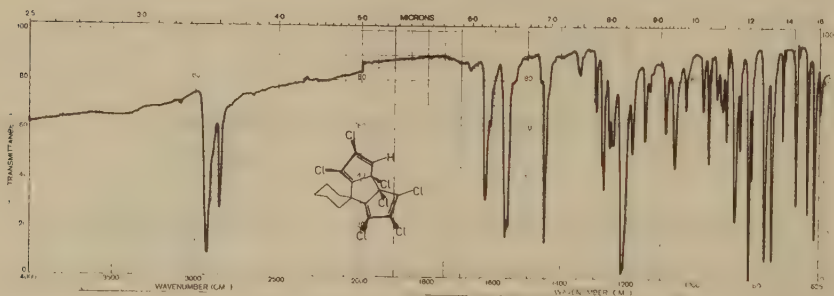


Abb. 7 : IR-Spektrum (KBr) von 42

Zwei fast gleich intensive UV-Maxima bei 280 nm ($\lg \epsilon$: 3,33) und 336 nm ($\lg \epsilon$: 3,34) sprechen für zwei verschiedene Cyclopentadienringsysteme im Molekül.

Die für die Strukturzuordnung wesentlichen Informationen ergeben aber die verschiedenen ^{13}C NMR-Spektren⁺. Das protonen-entkoppelte ^{13}C NMR-Spektrum von 42 zeigt Abb. 8.

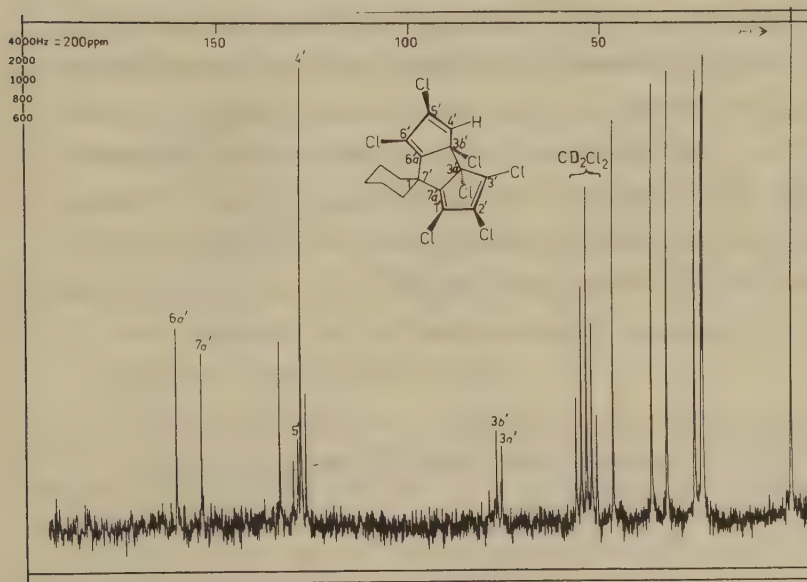


Abb. 8 : ^{13}C NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von 42 (entkoppelt)

Darin sind acht olefinische Kohlenstoffatome (zwei erscheinen bei $\approx 133,7$ ppm und werden nur im gedehnten Spektrum aufgelöst) zu sehen, von denen fünf mit einem Chloratom substituiert sind, wie aus den langen Relaxationszeiten bzw. den geringen

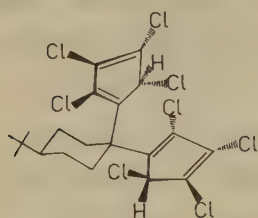
⁺: Herrn Dr. Matusch danke ich für die langwierige Aufnahme der ^{13}C NMR-Spektren und den entgeltigen Strukturvorschlag.

Peakhöhen geschlossen werden kann. Zwei sp^3 -Kohlenstoffatome tragen ebenfalls Chloratome. Die $^{13}C-H$ -Kopplungskonstanten legen die Stellung des olefinischen Protons am C-4' fest: $^2J_{C,H}$: 11,7 Hz am C-3b' (δ = 77,1 ppm) und $^2J_{C,H}$: 6,9 Hz am C-5' (δ = 129,1 ppm). Das protonentragende Kohlenstoffatom muß also je einem mit Chlor substituierten sp^3 - und sp^2 -Zentrum benachbart sein. Daher ist als sinnvolle Struktur nur 42 mit der Bildung eines zusätzlichen 5-Ringes zwischen 3a' und 3b' anzunehmen. Die cis-Stellung der Chloratome an den sp^3 -Atomen wird aus der unterschiedlichen Verschiebung aller Cyclohexankohlenstoffatome im ^{13}C NMR-Spektrum abgeleitet. Bei trans-Stellung wäre das Molekül symmetrischer, und die chemischen Verschiebungen sollten ähnlicher sein.

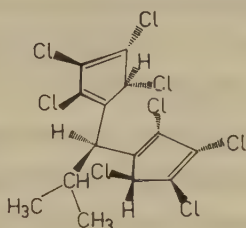
Um die Bildung dieser Biskondensationsprodukte etwas zu erhellen, unternahm ich einige zusätzliche Experimente. Eine Umsetzung von 21 mit TCP und Natriumhydrid im Verhältnis 1:1:1 in THF bei $-78^\circ C$ führt nach 1H NMR-spektroskopischer Aussage zu dem gleichen Produktgemisch, wie es auch die Synthese aus N-Cyclohexylidenpropylamin und TCP liefert. Dagegen ergibt die Reaktion des Fulvens 29 mit TCP und Triäthylamin unter denselben Bedingungen neben Fulvenisomeren (vgl. Ausführungen S. 84ff) nur eines der beiden Biskondensationsprodukte, nämlich 42. Eine sehr geringe Bildung von 38 läßt sich 1H NMR-spektroskopisch nicht völlig ausschließen, weil sich die 5-Ring-Protonensignale der Fulvenisomere mit dem von 38 teilweise überlagern. Auch die anschließende Aufarbeitung dieses Ansatzes lieferte keinen Hinweis auf 38, so daß zumindest das Verhältnis der Biskondensationsprodukte völlig anders sein muß, als bei der

normalen Synthese. Auch eine Überführung von 38 in 42 mit Tri-äthylamin in THF gelingt nicht, obwohl das Anion von 38 gebildet wird, wie die Farbänderung der Lösung anzeigt. Daraus folgt, daß 42 kein Folgeprodukt von 38 ist, 38 wie 42 also auf getrennten Wegen entstehen müssen.

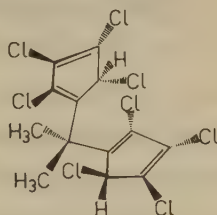
Die Verbindungen 39, 40 und 41 sind 38 analog gebaut und lassen sich unter denselben Bedingungen synthetisieren.



39



40



41

In 40 ist die Stellung der 5-Ring-Protonen nicht einheitlich, denn das ^1H NMR-Spektrum zeigt ein Isomerengemisch an. 40 wird ebenso wie 41 immer zusammen mit dem zugehörigen Fulven gebildet. Bei keiner dieser Synthesen konnte ich dagegen ein zu 42 analoges Produkt nachweisen. N-Cyclopentyliden-propylamin lieferte sogar unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen einzig und allein das Fulven 28. Offensichtlich ist die Bildungstendenz des einzelnen Fulvens (vgl. S. 21) entscheidend, ob Biskondensationsprodukte entstehen oder nicht.

Einen Vorschlag für einen Reaktionsablauf, der alle erwähnten Beobachtungen erklärt, möchte ich in 2.8. (s.S. 31) diskutieren.

2.7. Inversion des Cyclohexanringes in 38

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 38 zeigt eindeutig, daß im Kristall die beiden 5-Ring-Protonen magnetisch nicht äquivalent sind. Sie sollten also beim Vorliegen dieser Struktur in Lösung zwei verschiedene ^1H NMR-Signale ergeben. Für beide Protonen ist bei 37°C jedoch um 5 ppm lediglich ein scharfes Singulett zu beobachten. Dies ist durch die Rotation der Cyclopentadienringe in Verbindung mit einer Inversion des Cyclohexanringes erklärbar. Um eine solche Hypothese zu prüfen, synthetisierte ich das 4-tert-Butylderivat 39, in dem die äquatoriale Lage dieses Substituenten ⁴⁰⁾ fixiert ist. Die 5-Ring-Protonen erscheinen nun mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung und lassen sich im ^1H NMR-Spektrum bis 160°C in Hexachlorbutadien nicht zur Koaleszenz bringen. Messungen bei noch höheren Temperaturen werden infolge Zersetzung verhindert. Das Einfrieren der 6-Ring-Inversion von 38 bei

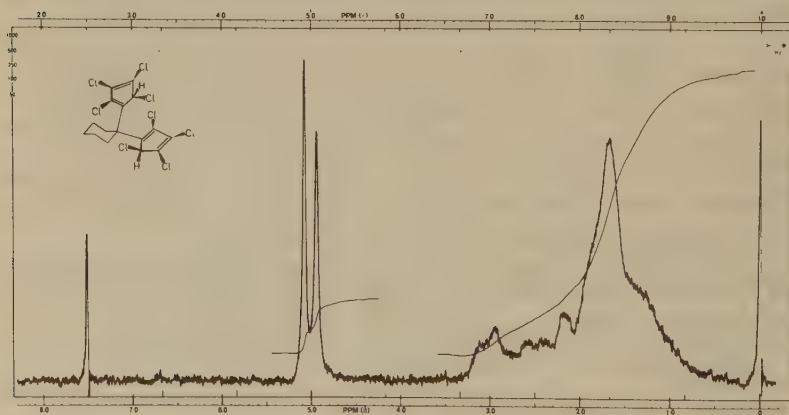


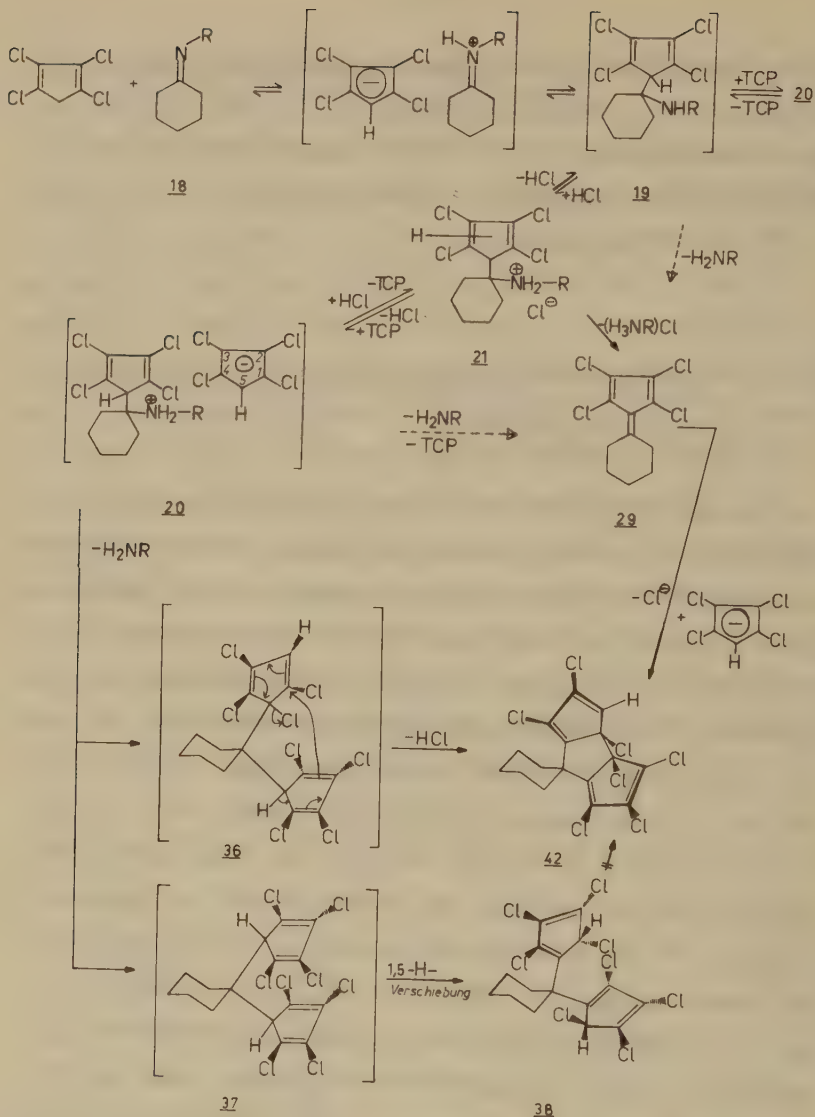
Abb. 9 : ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3) von 38 bei -70°C

tieften Temperaturen führt daher erwartungsgemäß auch zu einer Aufspaltung des 5-Ring-Protonensignals (s. Abb. 9). Bei einer Koaleszenztemperatur von $-41 \pm 2^\circ\text{C}$ ergibt sich nach der Eyring-Gleichung eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{T_c}^\ddagger: 12,2 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol.}$

2.8. Vorschlag eines Reaktionsablaufes für die Umsetzung von TCP mit Azomethinen

Um sowohl die Bildung der Fulvene als auch die der Bis-kondensationsprodukte zu erklären, möchte ich den im Schema 1 wiedergegebenen Reaktionsweg vorschlagen. Das als Ausgangsprodukt eingesetzte Imin (z.B. 18) ist basisch genug, um TCP zu deprotonieren und so die Addition von TCPA an die dann aktivierte C=N -Doppelbindung zu katalysieren. Das sek. Amin 19 sollte basischer sein als das Azomethin und könnte erneut mit TCP zum Komplex 20 reagieren. Dieser wäre, z.B. im Falle der Fulvene 23 und 29, bei -78°C in Toluol stabil und würde das Fulven erst nach dem Neutralisieren des Reaktionsansatzes mit Chlorwasserstoff und anschließendem Aufarbeiten mit Wasser bilden. Die Stabilität von 19 bzw. 20 wird durch die Isolierung des bereits beschriebenen Ammoniumsalzes 21 bewiesen. Ist die Bildungstendenz des Fulvens groß, kann sowohl 19 als auch 20 Propylamin bzw. Propylamin und TCP eliminieren. Das Fulven tritt daher schon im nicht neutralisierten Ansatz auf (z.B. 24, 25, 28).

Bei fast allen Fulvenen lassen sich nur $\approx 50\%$ des eingesetzten TCP in Fulven überführen. Obwohl 28 schon bei -78°C



Schema 1 : Vorschlag eines Reaktionsablaufes für die Umsetzung von TCP mit Azomethinen.
Die gestrichelten Pfeile gelten für die Fulvenbildung im nicht neutralisierten Ansatz, z.B. 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (**28**)

gebildet wird und ein zu 21 analoges Salz nicht isolierbar ist, beträgt der Gesamtumsatz, bezogen auf TCP, nur $\approx 50\%$. Selbst durch einen großen Überschuß an Imin wird das Gleichgewicht nicht merklich verschoben; es treten lediglich mehr Fulvenisomere (vgl. Ausführungen S.84ff) auf. Der beobachtete, unvollständige Umsatz erklärt sich vermutlich daraus, daß das Propylammoniumsalz des TCP in Toluol aus der Lösung ausfällt, und die Reaktion bei Kondensation von 50% TCP abgelaufen ist. TCP wird somit entweder zur Neutralisation des austretenden Amins oder zur Bildung des Komplexes 20 verbraucht. Eine gewisse Ausnahme stellt das 1,2,3,4-Tetrachlor-6-styrylfulven (25) dar. Hier konnte ich auf Anhieb 58% Umsatz erreichen. Dies geht entweder auf die schlechtere Löslichkeit des Fulvens zurück oder auf die Polymerisation des TCP (s. S. 8), die beide zu einer geringen Verschiebung des Gleichgewichtes führen könnten.

Im polaren Lösungsmittel sind organische Salze besser löslich. Die Gleichgewichte werden dann weniger in Richtung des Komplexes 20 oder des Ammoniumsalzes des TCP verschoben, und daher verringert sich die Menge der entstehenden Fulvene.

Für 38 und 42 muß ein unabhängiger Bildungsweg existieren, weil beide unter den Versuchsbedingungen nicht ineinander überführbar sind. Wie die Reaktion von 29 mit TCPA unter Bildung von 42 zeigt, ist die Stelle größter Elektronendichte im TCPA offensichtlich nicht das C-5, sondern das C-2 bzw. C-3. Verdrängt das TCPA im Komplex 20 das Amin mit dem C-2 nucleophil, so kann 36 und, nach Austritt von HCl, 42 entstehen. Da der Angriff mit dem C-5 sterisch weniger gehindert ist, kann er mit der elektronisch

günstigeren Substitution konkurrieren. Es bildet sich 37 und daraus durch eine 1,5H -Verschiebung 38. An das Fulven 29 addiert sich TCPA dagegen nur mit der nucleophilsten Position, da hier die sterische Hinderung offenbar geringer ist. Der zuletzt erwähnte Reaktionsweg wird wahrscheinlich nur durch die hohe Reaktivität der semicyclischen Doppelbindung des Fulvens 29 ermöglicht. Dafür spricht die leichte Isomerisierung zum Vinylcyclopentadien (s. S. 89) und das Ausbleiben der Addition beim Fulven 28.

Ob 42 bei der Synthese aus TCP und N-Cyclohexyliden-propylamin sowohl aus 20 direkt als auch über das Fulven 29 entsteht, ist nicht zu entscheiden. Wahrscheinlich ist aber, daß es sich nur aus 20 bildet, da in Toluol als Lösungsmittel bei wasserfreiem Aufarbeiten kein Fulven und dessen Isomere, wohl aber 21 und geringe Mengen Biskondensationsprodukte nachweisbar sind. 38 kann nur aus 20 entstehen.

3. 6 - Monoheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene

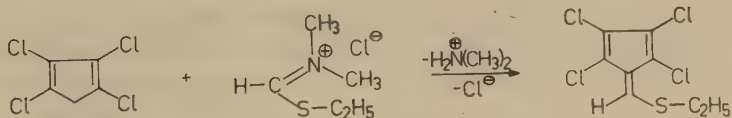
Da die Fulvensynthese über die Iminiumsalze teilweise erfolgreich verläuft, war es naheliegend, Carbonimidsäurederivate zur Synthese heterosubstituierter 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene einzusetzen.

3.1. TCP und Formimidsäureesterderivate

Unsubstituiertes Cyclopentadien läßt sich mit Formimidsäureesterderivaten zu 6-Aminofulvenen umsetzen ^{2,6,41,42}). Die

Darstellung des Cyclopentadienylanions ist dazu notwendig. Ohne Base setzen sich der wesentlich reaktivere Vilsmeierkomplex des DMF und entsprechende Salze des Formimidoylchlorids mit Cyclopentadien um, allerdings unter Mehrfachkondensation ^{6,43)}

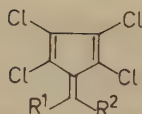
Mit zweifacher Kondensation reagiert auch der Vilsmeierkomplex des DMF mit TCP ⁴⁴⁾, wobei ein Chloratom zusätzlich substituiert wird. Verwendet man dagegen weniger reaktive Formimidsäurederivate wie Salze der Ester und Thioester (z.B. 43), so bleibt die Reaktion beim TCP auf der Stufe der Fulvene stehen.



43

52

Der Einsatz des TCPA als Anion ist dabei nicht notwendig. Als Lösungsmittel verwendete ich siedenden Äther. Das Zweiphasensystem aus Äther und Salz stellte sich als besonders günstig heraus. Dabei müssen die Substituenten so gewählt sein, daß das Salz in siedendem Äther geschmolzen vorliegt. N-(Methoxymethylen)-N,N-dimethylammonium-chlorid ist fest und bildet auf diesem Wege nur wenig 1,2,3,4-Tetrachlor-6-methoxyfulven (49). Mit Methylenchlorid als Lösungsmittel im Einphasensystem tritt ebenfalls geringer Umsatz ein. Petroläther löst die Salze zu schlecht und vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit zu stark.



Verb.	R ¹	R ²	Farbe	Reinausbeute % (Weg)
<u>49</u>	H	OCH ₃	gelbe Nadeln	5 (E)
<u>50</u>	H	OC ₂ H ₅	orange Nadeln	69 (F), 7 (L)
<u>51</u>	H	OC ₆ H ₅	orange Kristalle	66 (F)
<u>52</u>	H	SC ₂ H ₅	rote Kristalle	83 (F)
<u>53</u>	H	NH ₂	hellgelbe Nadeln	78 (G)
<u>54</u>	H	NHCH ₃	" "	100 (G), 61 (H) 5 (L)
<u>55</u>	H	N(CH ₃) ₂	" "	75 (G), 11 (I) 6 (K)
<u>56</u>	CH ₃	N(CH ₃) ₂	gelbgrüne Krist.	70 (K)
<u>57</u>	CH(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	gelborange Krist.	30 (K)
<u>58</u>	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	violette Krist.	78 (K)
<u>59</u>	H	H ₃ CN-CHO	gelborange Krist.	15 (L)
<u>60</u>	H	H ₃ CN-COCH ₃	orange Kristalle	31
<u>61</u>	H	HN-COCH ₃	orange Kristalle	53

Tab. 5 : 6-Monoheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlor-
fulvene 49 - 61

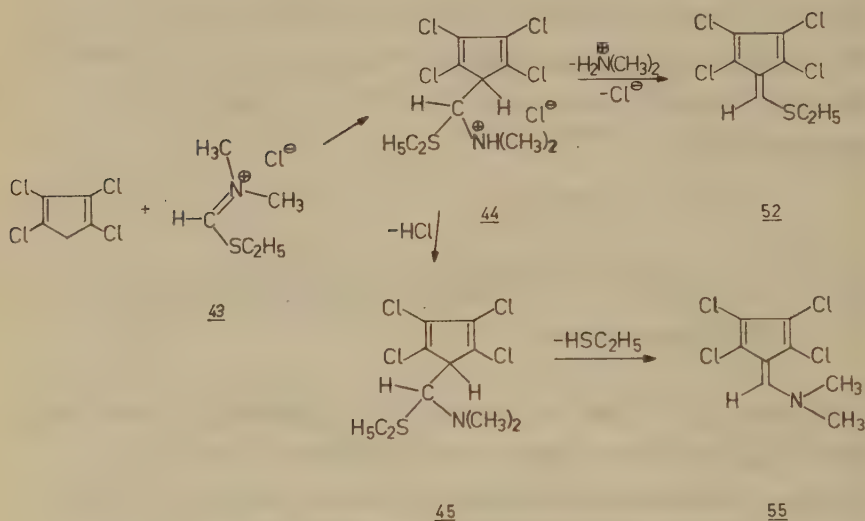
Als vorteilhaft erwies sich der Zusatz einer schwachen Base wie DMSO oder HMPT. Im Gegensatz zu den Synthesen mit unsubstituiertem Cyclopentadien werden keine Aminofulvene gebildet, sondern Oxy- und Thiofulvene. Ob das in geringen Mengen entstehende TCPA für den Reaktionsablauf notwendig ist oder ob auch TCP selbst reagiert, läßt sich nicht entscheiden. Amidine sind unter diesen Bedingungen zu träge und ergeben keine 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene. Die auf diese Weise synthetisierten Fulvene sind in Tab. 5 unter Weg F zusammengestellt.

3.2. pH-Abhängigkeit der Reaktion von TCP mit Formimid- säureesterderivaten

Bilingsfeld ⁴⁵⁾ fand bei der Synthese aromatischer Ketone aus Benzolderivaten und Salzen der Imidoylechloride, daß der entstehende Chlorwasserstoff abgefangen werden muß, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Eine ähnliche Beobachtung machte ich bei dieser Fulvensynthese, da ich die Salze der Ester und Thioester aus N-(Chlormethylen)-N,N-dimethylammonium-chlorid mit Alkohol, Phenol oder Mercaptan herstellte. Der dabei freiwerdende Chlorwasserstoff hemmt die Fulvensynthese und muß abgefangen werden. Durch Zusatz einer genau berechneten Menge Natriumacetat ließ sich die Ausbeute von 10-20% auf 65-85% steigern. Um z.B. 52 zu erhalten, muß der pH-Wert schwach sauer sein. Ein Überschuß an Natriumacetat oder besser Natriumcarbonat führt nicht zur Bildung von 52, sondern von 55, das jedoch zusätzlich durch die im alkalischen Medium auftretenden Zersetzungs-

produkte des TCP verunreinigt ist (Weg I).

Diese Abhängigkeit von der Protonenkonzentration ist am einfachsten zu verstehen, wenn im Basischen das Addukt 44 eine Deprotonierung des Stickstoffs zu 45 erfährt.



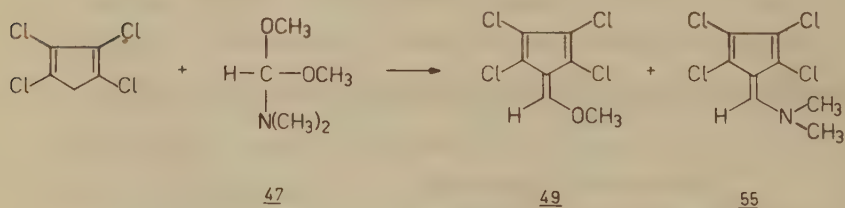
Die Ammoniumgruppe ist nämlich eine bessere, Amin eine schlechtere Abgangsgruppe als Mercaptan. Daher bildet sich im Basischen das Aminofulven und im Sauren das Thiofulven.

Alle bisherigen Fulvensynthesen über Carbonimidsäurederivate wurden mit dem Cyclopentadienylanion und daher im basischen Medium durchgeführt: folglich entstehen immer Aminofulvene. Beim 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien reicht die Basizität des DMSO aus, um, bei gleichzeitig hoher Protonenkonzentration, das Anion in geringen Mengen auftreten zu

Dimethylformamids und ergeben keine mehrfach substituierten Produkte (vgl. Lit.⁴⁴). Wendet man diese Variation auf die Umsetzung des TCP mit DMF an, so sind bei -20°C auch ca. 6% Aminofulven 55 zu isolieren. Die so dargestellten Fulvene sind in Tab. 5 unter Weg K zusammengefaßt.

3.4. TCP und Säureamidacetale

6-Aminofulvene lassen sich nach Meerwein⁴⁶⁾ aus Cyclopentadien und Säureamidacetalen (z.B. 47) ohne Katalysator gewinnen. Um TCP nach diesem Verfahren umzusetzen, muß man bei -60°C arbeiten, da die Acetale recht stark basisch sind und das TCP zersetzen. Entgegen der Reaktion mit unsubstituiertem Cyclopentadien sind die Ausbeuten nur sehr gering. Dafür läßt sich aber neben dem Aminofulven 55 überraschenderweise auch das Oxyfulven 49 isolieren.

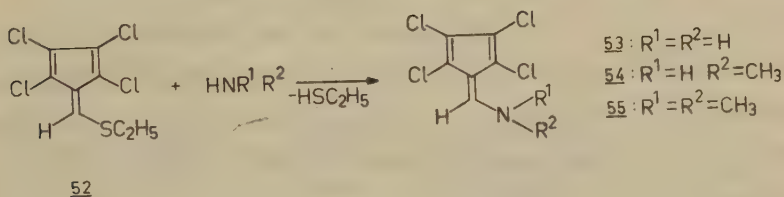


Diese Synthese ist in Tab. 5 unter Weg E aufgeführt.

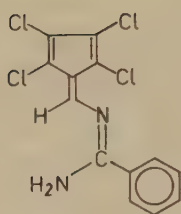
3.5. Nucleophile Substitution am C-6

An 5-Ring-unsubstituierten Fulvenen ist die nucleophile Verdrängung der Dimethylaminogruppe am C-6 bekannt (7,32). Die analoge Reaktion nutzte McBee¹⁹⁾ zur Synthese von Tetra-chlorfulvenen aus Hexachlorfulven. Unter nucleophilen Bedingungen werden dabei nur die beiden Chloratome am C-6 ausgetauscht.

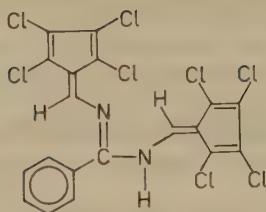
Ähnlich wie das Hexachlorfulven reagieren auch die Fulvene 50 und 52. Durch nucleophile Substitution der Mercaptogruppe konnte ich die Aminofulvene 53, 54 und 55 in guten bis sehr guten Ausbeuten gewinnen.



Man mischt eine methanolische Lösung des Fulvens 52 mit konzentrierter wässriger Aminlösung. Die Mischung wird augenblicklich entfärbt, und Mercaptan entweicht. Analog reagiert Benzamidin mit 52. Liegen beide Komponenten im Verhältnis 1:1 vor, so entsteht das Monosubstitutionsprodukt 62 und in geringer Menge das Disubstitutionsprodukt 63. Ein großer Überschuß an Amidin führt zu analysenreinem 62. Setzt man dagegen Amidin und 52 im Verhältnis 1:2 ein und erwärmt auf 50°C, so bildet sich sofort 63. Beim Versuch 62 umzukristallisieren



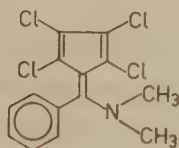
62



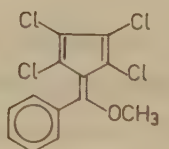
63

(z.B. aus Äther oder Methanol), disproportioniert es zu 63 und Benzamidin. Die Nulceophilie des Aminostickstoffs in 62 ist also überraschend hoch. Wird 6-Äthoxy-1,2,3,4-tetrachlorfulven (50) aus Methanol umkristallisiert, so tauscht die Äthoxygruppe teilweise gegen die Methoxygruppe aus.

Die Aminogruppe in den 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen läßt sich dagegen unter basischen Bedingungen nicht verdrängen. Bei der Umsetzung von 58 mit Natriummethylat tritt zwar schnelle Entfärbung auf, jedoch ist das Fulven 64 nicht nachzuweisen.



58

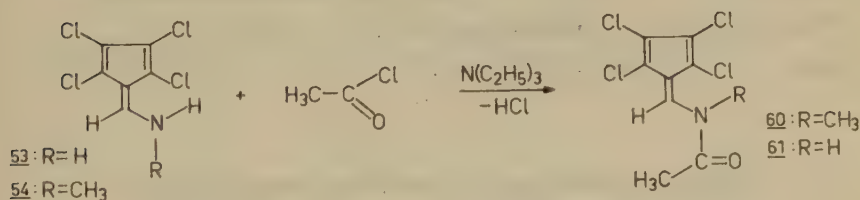


64

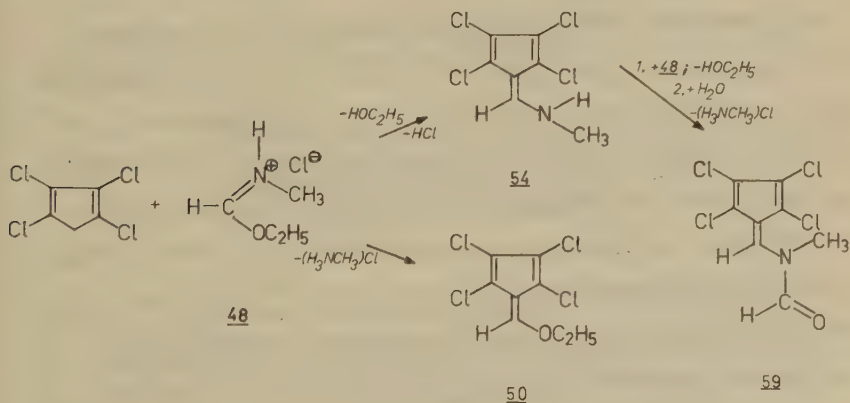
Es entstehen nur wasserlösliche Substanzen, die ich nicht weiter untersucht habe. Unter milderer Bedingungen kann man nur Ausgangsfulven zurückgewinnen.

3.6. Acylierung der Aminofulvene 53 und 54

Die Aminofulvene 53, 54 und 55 sind primären, sekundären und tertiären Amiden vergleichbar. In ihnen ist der Sauerstoff durch den Tetrachlorcyclopentadien-Rest ersetzt. Sie sollten daher in ihren Reaktionen den Amiden vergleichbar sein. Setzt man 54 mit Acetylchlorid und Triäthylamin in Äther um, so wird diese Vermutung bestätigt. Man erhält glatt das N-Methyl-N- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl] -acetamid (60). 53 reagiert analog.



Das Hydrochlorid des N-Methylformimidsäureäthylesters (48) ergibt mit TCP in Äther neben 50 und wenig 54 auch das formylierte Fulven 59.



59 kann durch Reaktion von 54 mit einem weiteren Molekül 48 entstanden sein. Die Synthese ist nicht sehr ergiebig, da diese Formimidsäureesterderivate leicht zu Formamidinen und Ameisensäureestern disproportionieren ⁴⁷⁾ .

Die Spaltung der Amidbindung von 59 verläuft nur unter drastischen Bedingungen innerhalb kurzer Zeit quantitativ. Die thermische Instabilität (vgl. Ausführungen S. 56) des sich bildenden Fulvens 54 verbietet lange Reaktionszeiten und erhöhte Temperatur. Konzentrierte Schwefelsäure in Methanol erwies sich als besonders geeignet. Die Methanolyse ist darin innerhalb von 5 Minuten bei geringer Zersetzung beendet. Diese Methode zur Darstellung von 54 ist unter Weg H in Tab. 5 (s. S. 36) aufgeführt.

3.7. Spektrale Daten der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene

3.7.1. ¹HNMR-Spektren

Die ¹HNMR-Daten sind in Tab. 6 (s. S. 46/47) zusammengestellt. 58 zeigt in CCl₄ bei 37°C für beide Methylsignale nur einen unscharfen Peak, während alle anderen 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene ein scharfes Singulett ergeben. Auffallend sind die großen Kopplungskonstanten zwischen dem H-6 und den NH -Protonen von 53 und 54. Die entsprechende Kopplung beträgt in den vergleichbaren Enaminen etwa 13 Hz ⁴⁸⁾. Aus der cis- und trans-Kopplung in 53 kann man auf eine bevorzugte Orientierung des Aminosubstituenten und außerdem auf einen recht

hohen Doppelbindungscharakter der =C-N-Bindung schließen. Vergleicht man die Kopplungen in 53 mit der entsprechenden Kopplung in 54, so muß man für 54 eine trans-Stellung der beiden Protonen annehmen. Die Vermutung einer Rotationsbarriere um diese C-N-Bindung ließ sich bei allen 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvenen durch Tieftemperatur- ^1H NMR-Spektroskopie bestätigen (vgl. Ausführungen S. 74). Die dabei beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind ebenfalls in Tab. 6 enthalten. Bemerkenswert sind die long-range Wechselwirkungen $^5J_{(6-\text{CH}_3, \text{NCH}_3)}$ in 56 (s. Abb. 10), wie sie

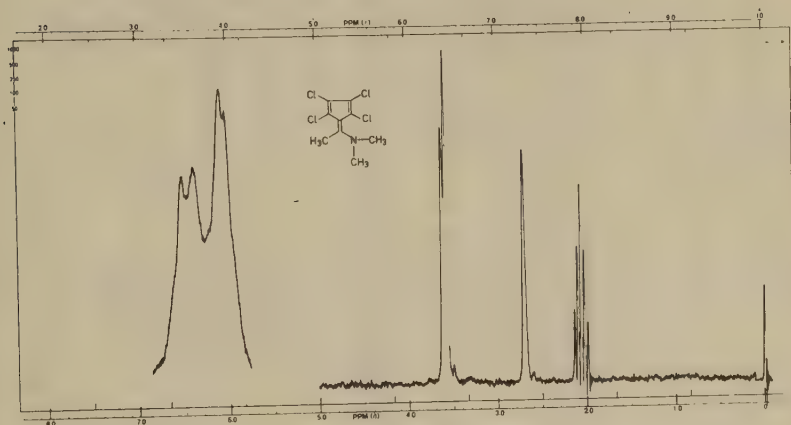
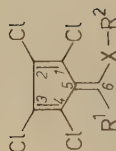


Abb. 10 : ^1H NMR-Spektrum des 1,2,3,4-Tetrachlor-6-methyl-6-dimethylaminofulvens (56) bei -30°C in D_6 - Aceton

auch für einige Amide beobachtet werden ⁴⁹⁾. Eine vollständige Auflösung der zu erwartenden Quadrupletts erfolgt allerdings nicht. Wie in den Amidn sollte $^5J_{\text{anti}} > ^5J_{\text{syn}}$ sein.



Verb.	R ¹	X - R ²	R ¹	R ²	Lösungsmittel (Temperat. °C)
<u>49</u>	H	OCH ₃	7,12 (s)	4,12 (s)	CCl ₄ (37)
<u>50</u>	H	OC ₂ H ₅	7,20 (s)	4,32 (q, CH ₂ , J: 7,0), 1,48 (t, CH ₃)	CCl ₄ (37)
<u>51</u>	H	OC ₆ H ₅	7,52 (s)	7,5 - 7,1 (m)	CCl ₄ (37)
<u>52</u>	H	SC ₂ H ₅	7,56 (s)	3,01 (q, CH ₂ , J: 7,0), 1,47 (t, CH ₃)	CCl ₄ (37)
<u>53</u>	H	NH ₂	7,80 (q, J _{cis} : 9,0 J _{trans} : 17,5)	8,0 - 9,1	D ₆ -DMSO (37)
<u>54</u>	H	NH(CH ₃)	7,91 (d, J _(H6, NH) : 16)	8,5 - 9,0 (NH), 3,49 (d, CH ₃ , J _(NH, NCH₃) : 4,2)	D ₆ -Aceton (37)
<u>55</u>	H	N(CH ₃) ₂	7,75 (m)	3,53 (d, J _(H6, NCH₃) : 0,45)	D ₆ -Aceton (37)
<u>56</u>	CH ₃	N(CH ₃) ₂	8,13 (m)	3,72 (d), 3,64 (d) beide J: 0,5	D ₆ -Aceton (-30)
			2,53 (s)	3,38 (s)	CCl ₄ (37)
			2,74 (m)	3,61 (d, J: 0,7), 3,58 (d, J: ≈ 0,3)	D ₆ -Aceton (-30)
<u>57</u>	CH(OHCH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	3,85 (m, CH), 1,36 (d,	3,44 (s)	CCl ₄ (37)

			$\text{CH}_3, J(\text{CH}, \text{CH}_3): 7,5)$ 1,39 (d, CH_3), CH liegt unter NCH_3		
<u>58</u>	C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,81 (m)	3,68 (s), 3,61 (s)	D_6 -Aceton (-30)
			7,89 (m)	3,65 (s)	D_6 -Aceton (50)
<u>59</u>	H	NCH_3 -CHO	7,30 (s)	3,88 (s), 3,53 (s)	D_6 -Aceton (-10)
			<u>8,21</u> (s)	8,55 (s, CHO), 3,42 (s, NCH_3)	CCl_4 (37)
			8,49 (s)	<u>9,30</u> (s, CHO), <u>2,62</u> (s, NCH_3)	D_6 -Aceton (-60)
<u>60</u>	H	NCH_3 -COCH ₃	7,80 (s)	9,05 (s, CHO), 3,96 (s, NCH_3)	
			<u>8,38</u> (s)	3,52 (s, NCH_3), 2,38 (s, COCH ₃)	CCl_4 (37)
			8,14 (s)	<u>3,82</u> (s, NCH_3), <u>2,61</u> (s, COCH ₃)	D_6 -Aceton (-95)
<u>61</u>	H	NH-COCH_3	7,8 (d, $J(\text{CH}, \text{NH}): 13$)	3,51 (s, NCH_3), 2,75 (s, COCH ₃)	CCl_4 (37)
			8,05 (d)	8,9 - 9,1 (NH), 2,27 (s, CH ₃)	D_6 -Aceton (-40)
				10,21 (d, NH), 2,41 (s, CH ₃)	

Tab. 6 : ¹H-NMR-Daten der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 49 - 61,
 δ (TMS = 0,00 ppm), $J_{\text{H,H}}$: Hz . Das Hauptisomere der Verbindungen 59 und 60
ist unterstrichen (näheres s.S. 80).

Daher kann das N-Methylsignal bei tieferem Feld der den Chloratomen benachbarten Methylgruppe zugeordnet werden. In der Nähe der Koaleszenztemperatur verschwinden die Kopplungen. Dagegen bleibt die $^4J_{(H-6, NCH_3)}$ -Kopplung in 55 auch oberhalb der Koaleszenztemperatur sichtbar.

3.7.2. IR-Daten

Die wesentlichen IR-Daten der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene enthält Tab. 7. Beim Vergleich der IR-Spektren von 49, 50, 52 und 55 fällt die große Verschiebung der starken Bande um 1600 cm^{-1} beim Übergang von einem Element der 1. Periode zum Schwefel auf. Sowohl 49, 50 und 55 als auch die alkylsubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 22 und 23 (s. S. 17) absorbieren bei etwa 1640 cm^{-1} , während 52 bei 1570 cm^{-1} das erste starke Maximum hat. Bemerkenswert ist ferner die Änderung der starken Absorption um 1250 cm^{-1} , die vermutlich den C-C-Bindungen des Cyclopentadienringes zuzuordnen ist. 22, 23, 50 und 52 weisen diese Bande zwischen 1260 und 1240 cm^{-1} auf, 55 dagegen bei 1310 cm^{-1} . Diese Beobachtung spricht für festere C-C-Bindungen im 5-Ring und damit für einen größeren Bindungsausgleich im π -System des Aminofulvens.

Verb.	> 2000	2000-1660	1660-1500	1350-1200	< 1200 cm ⁻¹
<u>49</u>			1644 (s) 1547 (w)	1293 (m) 1281 (m) 1260 (m) 1245 (m)	1070 (m)
<u>50</u>			1645 (s) 1547 (m)	1309 (s) 1240 (s)	1070 (m) 1015 (m) 847 (m)
<u>51</u>			1660 (s) 1599 (m) 1591 (w) 1551 (w)	1281 (m) 1276 (m) 1257 (s) 1246 (s)	750 (s)
<u>52</u>			1570 (s) 1547 (m)	1255 (s) 1220 (m)	900 (m) 820 (s) 690 (m)
<u>53</u>	3475 (m) 3370 (m)		1657 (s) 1595 (m)	1290 (m) 1280 (m) 1270 (m)	
<u>54</u>	3375 (m)		1650 (s) 1592 (w)	1297 (m) 1280 (s)	1090 (m) 680 (m)
<u>55</u>			1640 (s)	1310 (s) 1280 (s)	1068 (m)
<u>56</u>			1582 (s)	1323 (s) 1297 (m) 1250 (m)	990 (m)
<u>57</u>			1582 (s)	1313 (s) 1300 (s) 1200 (w)	1075 (m)
<u>58</u>			1600 (w) 1580 (m) 1550 (s) 1493 (m)	1320 (s) 1298 (s) 1255 (m)	1065 (s) 1045 (m) 911 (m), 775 (m) 720 (m), 695 (m)
<u>59</u>		1722 (m) 1709 (m)	1600 (s) 1547 (w)	1278 (m) 1268 (s) 1195 (m)	1015 (s) 880 (m)
<u>60</u>		1720 (s)	1610 (s) 1561 (w)	1275 (s) 1270 (s) 1220 (s)	1191 (s) 1003 (s) 990 (s), 915 (s)
<u>61</u>	3330 (w)	1720 (m)	1635 (s) 1548 (w)	1255 (s) 1245 (s) 1200 (s)	1085 (m) 940 (m)

Tab. 7 : IR-Daten (KBr) der 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 49 - 61

3.7.3. UV-Daten

Die UV-Maxima und $\lg \epsilon$ -Werte sind in Tab. 8 angegeben. In den 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen ist die schwache, langwellige Absorption zu niederen Wellenlängen verschoben und, im Gegensatz zu den anderen 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen, nicht mehr getrennt zu beobachten. Das kommt auch in der gelben Farbe dieser Fulvene zum Ausdruck, während die anderen orange gefärbt sind. Die im UV-Spektrum beobachtete Schulter bei 370 nm zeigt für 53 aber eindeutig, daß die langwellige Bande auch in Aminofulvenen vorhanden ist. Im Gegensatz zu den 6-alkylsubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen tritt bei den 6-heterosubstituierten zusätzlich zum Hauptmaximum eine schwächere Bande bei 230-240 nm auf. Die Substitution des Wasserstoffs am C-6 des Aminofulvens 55 durch eine Methylgruppe verschiebt das Hauptmaximum um beachtliche 33 nm zu längeren Wellenlängen. Die Änderung der Lage der Hauptbande durch die am C-6 gebundenen Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel entspricht etwa den für α, β -ungesättigte Ketone gefundenen, bathochromen Verschiebungen ⁵⁰⁾: O-Alkyl < S-Alkyl < N(Alkyl)₂. Eine Feinstruktur zeigt das Hauptmaximum des 6-Äthylthio-1,2,3,4-tetrachlorfulvens (52).

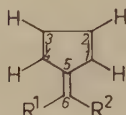
3.7.4. ¹³CNMR-Spektren

¹³CNMR-Spektren von Ring-unsubstituierten Fulvenen wurden von Philipsborn ⁵¹⁾ vermessen. In diesen am C-6 mono- und disubstituierten Fulvenen erscheint das C-1 immer bei

Verb.	$\lambda_{\max}$: [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}$: [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}$: [nm] (lg ϵ)	Lösungsmittel
<u>49</u>	240 (3,40)	304 (4,35)	393 (2,90)	Cyclohexan
<u>50</u>	239 (3,38)	304 (4,37)	391 (2,91)	"
<u>51</u>		312 (4,46)	395 (2,93)	"
<u>52</u>		347 (4,51) 359 (4,48)	410 (2,86) (Schulter)	"
<u>53</u>	231 (3,55)	323 (4,41)	370 (3,26) (Schulter)	"
<u>54</u>	233 (3,48)	336 (4,45)		"
<u>55</u>	234 (3,64) 234 (3,61)	346 (4,46) 343 (4,5) Lit. ¹⁸⁾		"
<u>56</u>	235 (3,73) (Schulter)	379 (4,35)		"
<u>57</u>	240 (3,56) (Schulter)	389 (4,25)		"
<u>58</u>	266 (4,08)	404 (4,19)		"
<u>59</u>	250 (3,24)	335 (4,43)		"
<u>60</u>	253 (3,22)	341 (4,50)		"
<u>61</u>	247 (3,31)	328 (4,49)	390 (2,97) (Schulter)	"
<u>68</u>	235 (3,51)	378 (4,36)		"
<u>69</u>		344 (4,23)		Dioxan
<u>70</u>		358 (4,30)		"
<u>71</u>	261 (3,87) 260 (3,89)	346 (4,31) 345 (4,31) Lit. ¹⁸⁾		"
<u>72</u>	230 (3,85)	312 (4,49) 314,5 (4,45) Lit. ¹⁹⁾	385 (3,05)	Cyclohexan

Tab. 8 : UV-Maxima und lg ϵ -Werte der 6-mono- und di-substituierten (s.S. 57) 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 49 - 61 und 68 - 72

höchstem, das C-6 bis auf eine Ausnahme bei tiefstem Feld.



Von allen untersuchten Fulvenen zeigen die Ringkohlenstoffatome im 6-Dimethylaminofulven die relativ stärkste diamagnetische Verschiebung. Die π -Elektronendichte der 5-Ring-Doppelbindungen sollte also im Aminofulven am höchsten sein.

Die 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene zeigen ein analoges Verhalten. Auch hier tritt das C-6 bei niedrigstem, das C-1 bei höchstem Feld in Resonanz (s. Abb. 11). Es wurden die 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 50, 52, 55 und 61 und zusätzlich die 6-alkylsubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 23 und 26 (s. S. 15) vermessen. Die ^{13}C NMR-Daten sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Ein wesentliches Kriterium für die Zuordnung der chlorierten Kohlenstoffatome waren ihre langen Relaxationszeiten und die dadurch bedingte geringe Peakhöhe. Die Signale des C-1 und C-4 lassen sich durch ihre Fernkopplungen differenzieren, da $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}}$ sein sollte. Sowohl für vicinale H-H-Kopplungen ⁵²⁾ als auch für die analogen vicinalen C-H-Kopplungen ^{53,54)} ist die ausgeprägte Abhängigkeit vom Diederwinkel bekannt. Beträgt dieser 180° (trans) oder 0° (cis), so findet man die stärkste Beeinflussung. Von den beiden Kopplungen nimmt die trans-Kopplungskonstante dabei immer die größeren Werte an. Zur Unterscheidung des C-2 vom C-3 zog ich die

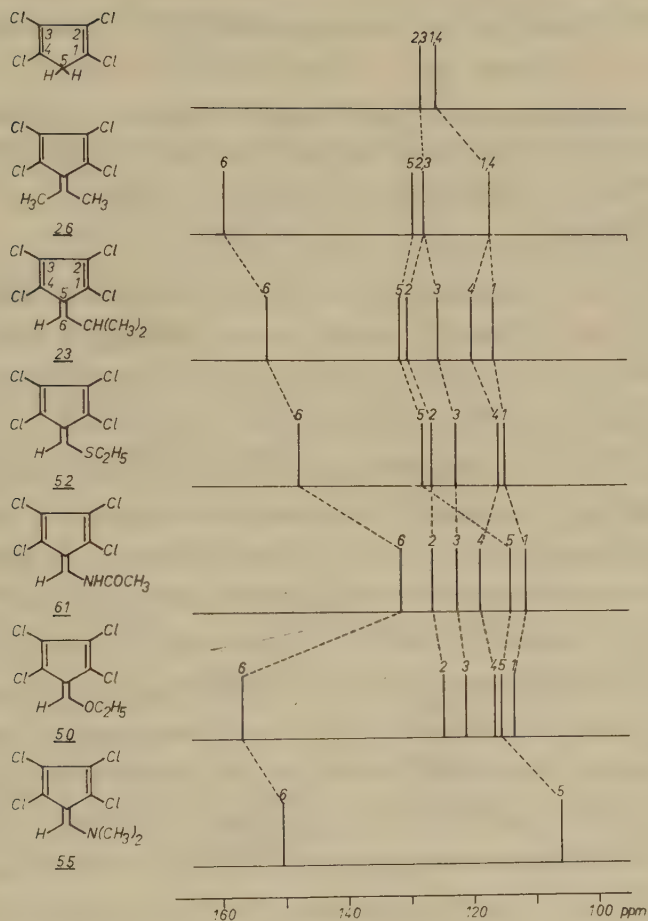
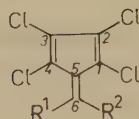
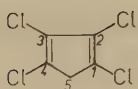


Abb. 11 : Schematische ^{13}C NMR-Spektren der sp^2 -Atome des Fulvensystems in 23, 26, 50, 52, 55 und 61 und Korrelation der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu TCP, δ (TMS = 0,00 ppm)



Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
TCP	125,46 2J : 7,8	128,01	128,01	125,46 2J : 7,8	46,98 1J : 136,3	
<u>26</u>	117,19	127,66	127,66	117,19	129,37 3J : 4,8	159,53 2J : 6,7
<u>23</u>	116,49 3J : 11,6	130,31	125,67	120,10 3J : 8,3	131,57 2J : 3,6	152,71 1J : 153,8
<u>50</u>	113,53 3J : 7,6	124,86	121,29	116,60 3J : 4,7	115,43 2J : 7,8	157,18 1J : 178,4
<u>52</u>	114,87 3J : 10,5	126,53	122,73	115,79 3J : 7,6	127,95	147,78 1J : 168,9
<u>55</u>					106,09	150,75
<u>61</u>	111,50 3J : 9,6	126,53	122,51	118,86 3J : 6,4	114,33	131,67 1J : 175,6

Tab. 9 : Wesentliche ^{13}C NMR-Daten der 1,2,3,4-Tetrachlor-fulvene 23, 26, 50, 52, 55 und 61 im Vergleich mit 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien, δ (TMS = 0,00 ppm), $J_{\text{C,H}}$: Hz

Überlegung heran, daß eine stärker polarisierte Doppelbindung auch in ihren ^{13}C -Resonanzen weiter getrennt sein müßte. Da C-1 immer bei höherem Feld als C-4 erscheint, sollte C-2 immer bei niederem Feld als C-3 zur Resonanz kommen. Eine eindeutige, über jeden Zweifel erhabene Zuordnung ist bei den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen aber nicht möglich.

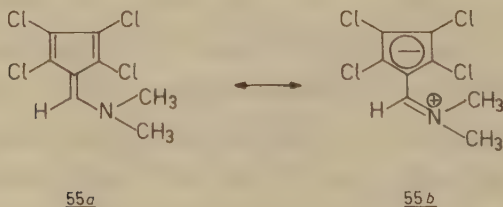
Die so ermittelte Reihenfolge der chemischen Verschiebungen $\text{C-6} > \text{C-5} > \text{C-2} > \text{C-3} > \text{C-4} > \text{C-1}$ ist beim 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropylfulven (23) und 6-Äthylthio-1,2,3,4-tetrachlorfulven (52) dieselbe wie in den von Philipsborn ⁵¹⁾ untersuchten 6-Alkylfulvenen. Für die Fulvene 50 und 61 ergibt sich dagegen die Reihenfolge $\text{C-6} > \text{C-2} > \text{C-3} > \text{C-4} > \text{C-5} > \text{C-1}$. Eine zunehmende Verschiebung zu höherem Feld gegenüber dem TCP läßt sich in 23, 50, 52 und 61 für die 5-Ring-Kohlenstoffatome beobachten. Das spricht für eine Zunahme der π -Elektronendichte in diesen Positionen. Das C-5 reagiert am empfindlichsten. Die im Aminofulven 55 noch weiter erhöhte π -Elektronendichte des 5-Ringes läßt sich leider nur am C-5 feststellen, da eine vollständige Aufnahme des Spektrums durch die Zersetzung des Fulvens verhindert wurde (s. S. 56) und ein Gerät für Tieftemperaturmessungen nicht zur Verfügung stand. Die Verschiebungsdifferenz von C-5 zwischen 23 und 55 beträgt 25,5 ppm und wird nur durch den Ersatz der C-H-Gruppe durch Stickstoff hervorgerufen. Der +M-Effekt des Stickstoffs dürfte für diesen Effekt verantwortlich sein. Sterische und sonstige Substituenteneinflüsse sollten hier keine Rolle spielen. Am C-6 beider Fulvene beobachtet man nur eine Verschiebungsdifferenz von 2 ppm. Die

Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen sagt allerdings noch nichts über die π -Elektronendelokalisation im 5-Ring aus.

3.8. Stabilität der 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene

Bei der Synthese der 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene 55, 56, 57 und 58 überraschte deren geringe thermische Stabilität im Verhältnis zu den Oxy- und Thiotetrachlorfulvenen 49, 50, 51 und 52. Beim Stehenlassen (> 2 Tage) in polaren Lösungsmitteln (z.B. Aceton) tritt selbst im Kühlschrank langsame Zersetzung ein. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur Stabilität der nicht chlorierten heterosubstituierten Fulvene, bei denen gerade die Aminofulvene am beständigsten sind. Als Grund hierfür wird der höhere Anteil der polaren Grenzstruktur am Grundzustand diskutiert.

In den 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen ist die π -Elektronendichte im 5-Ring nach Aussage der ^{13}C NMR-Spektren relativ höher und der Anteil der polaren Grenzstruktur 55b



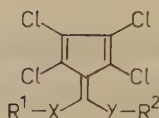
daher größer als in den anderen Tetrachlorfulvenen. Dafür sprechen auch die Fernkopplungen im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum (s. S. 46), die Rotationsbarriere (s. S. 74) und die Verschiebung der C-C -Einfachschwingung um 1250 cm^{-1} im IR (s. S. 48) nach höheren Wellenzahlen. Da aber das Tetrachlorcyclopentadienyl-anion bei Zimmertemperatur thermisch unbeständig ist (s. S. 5), sollte die stärkere Polarisierung der 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene keine Stabilisierung, sondern eine Destabilisierung bewirken. Wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch Konjugation mit einer Carbonylgruppe zusätzlich beansprucht, so nimmt die thermische Stabilität erheblich zu, wie die Substanzen 59, 60 und 61 beweisen.

Gegen Sauerstoff sind die 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene dagegen sehr viel beständiger als die nicht chlorierten Fulvene.

4. 6,6-Diheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene

4.1. TCP und Kohlenimidsäurederivate

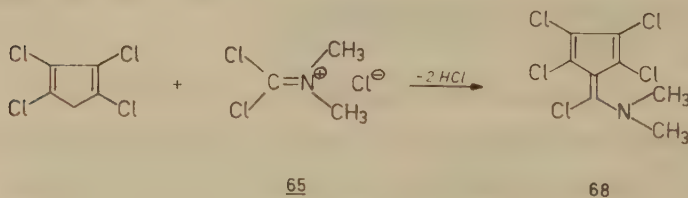
Ebenso wie Carbonimidsäurederivate sind auch Kohlenimidsäurederivate zur Bildung von Tetrachlorfulvenen befähigt. Die so mit TCP synthetisierten Fulvene sind in Tab. 10 aufgeführt. Die geringe Reaktivität der Kohlensäureabkömmlinge bedingt eine schlechtere Ausbeute, die auch durch längere Reaktionszeiten nicht zu verbessern war. So setzt sich N-(Dichlormethylen)-N,N-dimethylammonium-chlorid (65) in siedendem



Verb.	X-R ¹	Y-R ²	Farbe	Ausbeute % (Weg)
<u>68</u>	Cl	N(CH ₃) ₂	braunrote Krist.	31
<u>69</u>	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	gelblich-weiße Krist.	73 (M) 12 (N)
<u>70</u>	OC ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	gelbe Nadeln	32
<u>71</u>	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	weiße Kristalle	68 (M)
<u>72</u>	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	goldgelbe Krist.	10

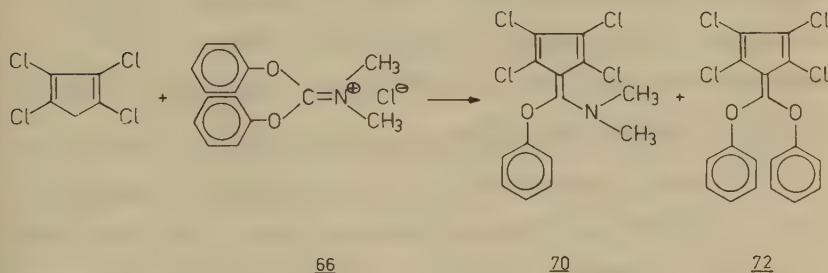
Tab. 10 : 6,6-Diheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 68 - 72

THF mit 31% Ausbeute zum Fulven 68 um.

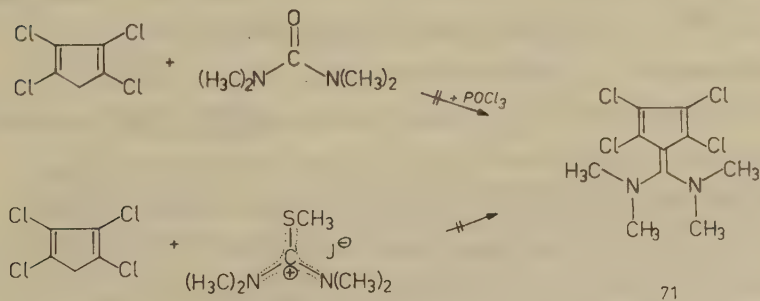


Die Art der Abgangsgruppe läßt sich durch geringe Säuremengen nicht verändern. Gegenüber der Ammoniumgruppe tritt Chlor immer leichter aus.

N,N-Dimethyl-N-(diphenoxymethylen)ammonium-chlorid (66) dagegen ergibt in siedendem Äther unter Zusatz von DMSO sowohl das Fulven 70 als auch 72.

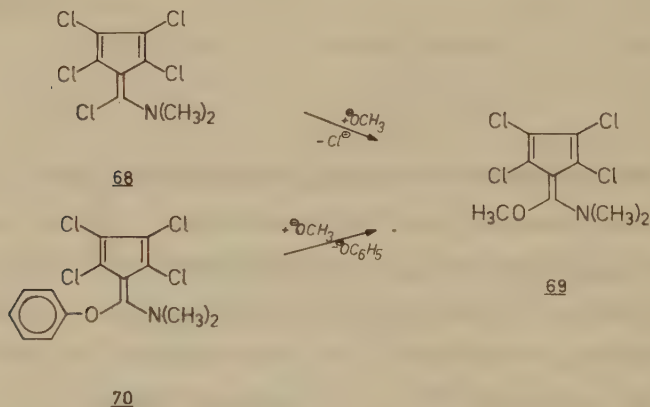


Freier Chlorwasserstoff im Reaktionsansatz führt zu schlechteren Gesamtausbeuten. Das Verhältnis beider Produkte ändert sich aber zugunsten von 72. Eine Amidinstruktur im Kohlenimidsäurederivat verhindert die Fulvenbildung. Die Resonanzstabilisierung im Kation ist dann wahrscheinlich zu groß. So konnte ich sowohl aus POCl_3 und Tetramethylharnstoff als auch aus dem S-Methylthiuroniumsalz 67 mit TCP kein Fulven darstellen.

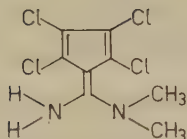


4.2. Nucleophile Substitution am C-6

Die Fulvene 68 und 70 reagieren wie das 6-Äthylthio-1,2,3,4-tetrachlorfulven (52) am C-6 mit Nucleophilen. Beide ergeben mit Natriummethylat in Methanol das Aminofulven 69, wobei 70 allerdings nur geringe Ausbeuten liefert. In der Hauptsache entstehen aus 70 wasserlösliche Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.



Da beide Fulvene zu demselben Aminofulven 69 führen, ist die Substitution am C-6 gesichert. Versetzt man eine Lösung von 68 in DMSO mit wässrigen Aminlösungen, erhält man glatt 6,6-Diamino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene. Das von Hafner ¹⁸⁾ durch Chlorierung des 6,6-Bis-(dimethylamino)fulvens erstmals dargestellte 71 ist so in guter Ausbeute zugänglich. Auch Ammoniak reagiert analog. Das Substitutionsprodukt 73 ist aber so instabil, daß keine Reinigung versucht wurde. Wahrscheinlich ist die Konjugation in 73 besser als in den

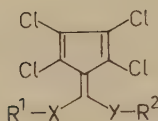


73

6-Monoamino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen und daher die polare Grenzstruktur 55b noch stärker am Grundzustand beteiligt. Die Thermolabilität nimmt als Folge davon zu (vgl. S. 57). 71 ist dagegen thermostabiler als z.B. 55. Die Konjugation zweier Dimethylaminogruppen ist offensichtlich schlechter als die einer. Die gleichzeitige optimale Konjugation beider Dimethylaminogruppen würde zu großen sterischen Wechselwirkungen sowohl mit den Chloratomen als auch zwischen ihnen selbst führen (vgl. Ausführungen S. 71). Der zweite Dimethylaminosubstituent vergrößert die Polarisierung des Moleküls daher nicht weiter. Diese Hinderung ist in 73 teilweise aufgehoben. Die jetzt mögliche bessere Konjugation bewirkt eine verstärkte Ladungstrennung, und als Folge davon nimmt die thermische Stabilität ab.

4.3. Spektrale Daten

Die ¹HNMR-Daten sind in Tab. 11 zusammengestellt. Im Tieftemperatur-Spektrum zeigen 68, 69 und 70 getrennte Signale für die beiden N-Methylgruppen, während die NCH₃-Signale von 71 erst oberhalb Raumtemperatur zur Koaleszenz gebracht werden



Verb.	X-R ¹	Y-R ²	R ¹	R ²	Lösungsmittel (Temperat. °C)
<u>68</u>	Cl	N(CH ₃) ₂		3,47 (s)	CCl ₄ (37)
				3,25 (s) 3,00 (s)	D ₆ -Aceton/D ₈ - Toluol 1:1 (-110)
<u>69</u>	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	4,16 (s)	3,30 (s)	CCl ₄ (37)
			3,95 (s)	3,08 (s) 3,04 (s)	D ₆ -Aceton/D ₈ - Toluol 1:1 (-50)
<u>70</u>	OC ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	7,4 - 6,9 (m)	3,55 (s)	D ₆ -Aceton (37)
			7,5 - 6,9 (m)	3,62 (s) 3,55 (s)	" (-30)
<u>71</u>	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂		3,10 (s) 3,03 (s)	CDCl ₃ (37)
				(3,12; 3,05 Lit. ¹⁸)	
				2,42 (s)	Benzol (37)
				1,95 (s)	
				3,12 (s)	CHBr ₃ (70)
				3,18 (s) 3,15 (s)	" (10)
<u>72</u>	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	7,4 - 6,7 (m)		CCl ₄ (37)

Tab. 11 : ¹HNMR-Daten der 6,6-diheterosubstituierten
1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 68 - 72
δ (TMS = 0,00 ppm)

können (vgl. Ausführungen S. 74). In 69 sind die beiden Methylgruppen in Aceton bis -60°C als Singulett zu beobachten. Erst unterhalb dieser Temperatur kommt es zur geringen Aufspaltung, ohne daß ein Koaleszenzpunkt durchlaufen wird. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Signallage führt hier zur Aufhebung einer zufälligen Isochronie. Diese läßt sich durch Verwendung eines $\text{D}_6\text{-Aceton}/\text{D}_8\text{-Toluol}$ Gemisches vermeiden. Hierin beobachtet man eine deutliche Aufspaltung mit einer Koaleszenz der Signale bei -6°C .

Die bei 37°C getrennten $^1\text{HNMR}$ -Signale in 71 für je zwei Methylgruppen und der beobachtete ASIS-Effekt (aromatic solvent-induced shift) machen es möglich, die Peaks auf einfachem Wege zuzuordnen. Gibt man zu einer Chloroformlösung steigende Mengen Benzol, kommt es nicht zur vorüber-

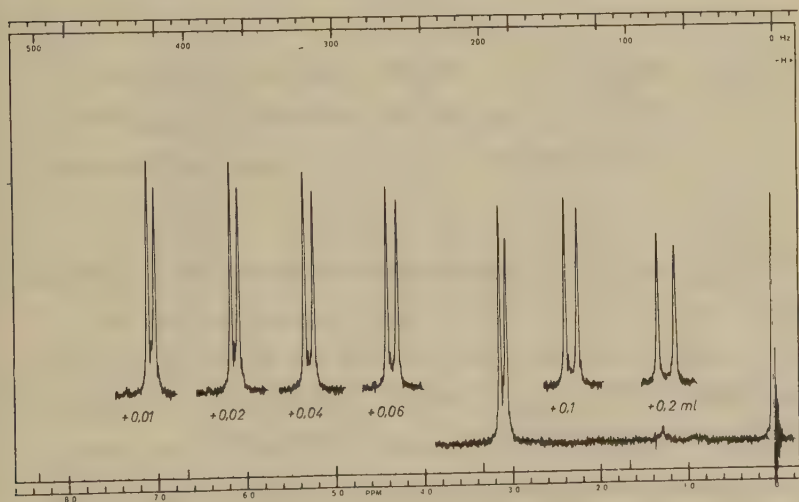


Abb. 12 : Zusatz von steigenden Mengen Benzol zu 0,5 ml einer Chloroformlösung des Fulvens 71 (die Signalhöhe nimmt infolge der Verdünnung ab)

gehenden Isochronie der beiden Signale (s. Abb. 12), wie man sie bei tertiären Amiden beobachtet hat ⁵⁵⁾. Das Signal bei höherem Feld wird daher stärker verschoben als das bei tieferem.

Benzol solvatisiert bevorzugt das positive Ende eines Moleküldipols ^{56,57)}. Das Dipolmoment in 71 liegt in der Molekülebene und fällt mit der C_2 -Achse zusammen. Der positive Pol liegt in der Nähe des C-6 (s. Abb. 13).

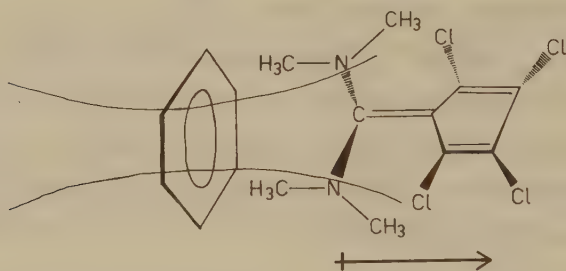


Abb. 13 : Möglicher 1:1 -Komplex des Benzols mit dem Fulven 71 und unterschiedliche Stellung der Methylgruppen im Anisotropiekegel des Benzols

Bei Konjugation der Dimethylaminosubstituenten mit dem Fulvensystem steht je eine der beiden Methylgruppen in Nachbarschaft zu einem Chloratom und folglich dem negativen Ende des Dipols näher als die jeweils andere. Diese beiden befinden sich mehr im diamagnetischen Bereich des Benzols und erfahren bei steigender Benzolkonzentration eine relativ stärkere Verschiebung zu höherem Feld. Nimmt man vereinfachend ^{57,58)} einen 1:1 -Komplex aus dem 1,2,3,4-Tetrachlorfulven 71 und Benzol an, so ergibt sich die in Abb. 13 dargestellte Anord-

nung. Der ASIS - Effekt im $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösungsmittelsystem beträgt in der $\bar{\Delta}$ -Skala (bezogen auf TMS-Gas) ⁵⁹⁾ 1,21 und 1,57 ppm.

Dieses Ergebnis entspricht der Aussage, die aus den Kopplungskonstanten in 56 gemacht wurde (s. S. 48) und dürfte auch für alle anderen 1,2,3,4-Tetrachlor-6-(N,N-dimethyl-amino)fulvene zutreffen.

Die IR-Daten der 6,6-diheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene sind in Tab. 12, die UV-Maxima in Tab. 8

Verb.	1660 - 1500	1350 - 1200	$< 1200 \text{ cm}^{-1}$
<u>68</u>	1581 (s)	1301 (s)	
<u>69</u>	1605 (s)	1319 (s) 1306 (s) 1285 (m)	1035 (m)
<u>70</u>	1660 (s) 1603 (s) 1590 (s)	1289 (m) 1222 (m)	1184 (m), 1120 (m) 1052 (m), 860 (m) 800 (m), 765 (m)
<u>71</u>	1582 (s) 1545 (s)	1320 (s)	1160 (m), 1030 (m) 895 (m)
<u>72</u>	1635 (s) 1580 (s) 1540 (m)	1315 (s) 1301 (m) 1280 (s) 1242 (s)	1168 (m), 1150 (s) 1021 (m), 1010 (s) 995 (s), 831 (m) 760 (s), 735 (m) 695 (m), 680 (m)

Tab. 12 : Wesentliche IR-Daten (KBr) der 6,6-dihetero-substituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene 68 - 72

(s. S. 51) enthalten. Nach dem UV-Spektrum ist 72 ein typisches 1,2,3,4-Tetrachlorfulven mit der Hauptbande bei

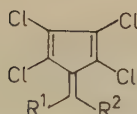
λ_{max} : 312 nm und der schwächeren Fulvenbande bei 385 nm.

68 und 70 zeigen nur ein starkes Maximum bei λ_{max} : 378 bzw. 358 nm und gleichen darin den übrigen 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen. Trotz der geringen Änderung der Wellenlänge ist die Farbe des Fulvens 68 braunrot, von 70 dagegen gelblich-weiß. 68 ähnelt damit mehr dem Hexachlorfulven ¹²⁾, während 70 den 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen entspricht. Die schwache Fulvenbande bei 400 nm muß in 69 und 71 stark verschoben sein, da beide Substanzen fast farblos sind.

5. Sterische Wechselwirkungen in 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen

Vergleicht man die UV- und IR-Daten aller bisher bekannten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene miteinander, fällt die große Variation sowohl in der Lage des Hauptmaximums im UV-Spektrum als auch der starken Absorption um 1600 cm^{-1} im IR-Bereich auf. Beide Banden charakterisieren das π -System des Fulvens. Das UV-Maximum gestattet Aussagen über die Differenz zwischen elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Zustand, die Wellenzahl der IR-Bande sollte mit der Stärke der Doppelbindungen im Fulvensystem korrelierbar sein.

Bei den in Tab. 13a und 13b ($R^1=H$) zusammengestellten 6-mono-heterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen findet man in den UV-Spektren eine zunehmende bathochrome Verschiebung in Abhängigkeit vom auxochromen Substituenten am C-6. Diese bathochromen Effekte stimmen näherungsweise mit denen überein, die bei β -Substitution an α, β -ungesättigten Ketonen ⁵⁰⁾ gefunden wurden. Gleichzeitig beobachtet man an diesen Tetrachlorfulvenen eine Zunahme der $\lg \epsilon$ -Werte, wie sie für



$R^1 = H$		$R^1 = CH_3$		$R^1 = N(CH_3)_2$															
R^2	cm^{-1}	R^2	cm^{-1}	R^2	cm^{-1}														
OC_6H_5	1660	H	1638	OC_6H_5	1660														
NH_2	1657	Cl	1604 ^b	H	1640														
$NHCH_3$	1650	CH_3	1600	OCH_3	1605														
OC_2H_5	1645	$CH(CH_3)_2$	1594 ^a	$N(CH_3)_2$	1582														
OCH_3	1644	$N(CH_3)_2$	1582	$CH(CH_3)_2$	1582														
$N(CH_3)_2$	1640	$C(CH_3)_3$	1555 ^a	Cl	1581														
CH_3	1638	$R^1 = Cl$ <table><tr><th>R^2</th><th>cm^{-1}</th></tr><tr><td>$p-C_6H_4-N(CH_3)_2$</td><td>1612^b</td></tr><tr><td>CH_3</td><td>1604^b</td></tr><tr><td>C_6H_5</td><td>1591^b</td></tr><tr><td>$p-C_6H_4-CH_3$</td><td>1589^b</td></tr><tr><td>$N(CH_3)_2$</td><td>1581</td></tr><tr><td>Cl</td><td>1574^b</td></tr></table>		R^2	cm^{-1}	$p-C_6H_4-N(CH_3)_2$	1612 ^b	CH_3	1604 ^b	C_6H_5	1591 ^b	$p-C_6H_4-CH_3$	1589 ^b	$N(CH_3)_2$	1581	Cl	1574 ^b	CH_3	1580
R^2	cm^{-1}																		
$p-C_6H_4-N(CH_3)_2$	1612 ^b																		
CH_3	1604 ^b																		
C_6H_5	1591 ^b																		
$p-C_6H_4-CH_3$	1589 ^b																		
$N(CH_3)_2$	1581																		
Cl	1574 ^b																		
$CH(CH_3)_2$	1638	C_6H_5	1550																
$NHCOCH_3$	1635																		
C_6H_5	1614																		
NCH_3COCH_3	1610																		
NCH_3CHO	1600																		
SC_2H_5	1570																		

Tab. 13a : Nach abnehmenden IR-Wellenzahlen der Absorption bei 1600 cm^{-1} geordnete 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene. Der Substituent R^1 am C-6 bleibt jeweils konstant, während R^2 variiert
a : Lit.¹⁴⁾ b : Lit.¹⁹⁾

$R^1 = H$		$R^1 = CH_3$			
R^2	$\lambda_{max}:nm (lg \epsilon)$	R^2	$\lambda_{max}:nm (lg \epsilon)$		
CH_3	274 (4,21)	H	274 (4,21)		
$CH(CH_3)_2$	276 (4,27)	CH_3	288 (4,24)		
OCH_3	304 (4,35)	$CH(CH_3)_2$	290 ^a		
OC_2H_5	304 (4,37)	Cl	289 (4,14) ^b		
OC_6H_5	312 (4,46)	$C(CH_3)_3$	303 ^a		
NH_2	323 (4,41)	$N(CH_3)_2$	379 (4,35)		
$NHCOCH_3$	328 (4,49)	$R^1 = N(CH_3)_2$			
C_6H_5	335 (4,32)				
NCH_3CHO	335 (4,43)				
$NHCH_3$	336 (4,45)				
NCH_3COCH_3	341 (4,50)				
$N(CH_3)_2$	346 (4,46)	R^2	$\lambda_{max}:nm (lg \epsilon)$		
SC_2H_5	347 (4,51)	OCH_3	344 (4,23)		
$R^1 = Cl$		H	346 (4,46)		
		$N(CH_3)_2$	346 (4,31)		
		OC_6H_5	358 (4,30)		
		Cl	378 (4,36)		
		CH_3	379 (4,35)		
		$CH(CH_3)_2$	389 (4,25)		
		C_6H_5	404 (4,19)		
		$R^1 = N(CH_3)_2$			
				R^2	$\lambda_{max}:nm (lg \epsilon)$
				CH_3	299 (4,14) ^b
Cl	300 (4,24) ^b				
C_6H_5	334 (4,16) ^b				
$p-C_6H_4-CH_3$	350 (4,20) ^b	$R^1 = N(CH_3)_2$			
$N(CH_3)_2$	378 (4,36)				
$p-C_6H_4-N(CH_3)_2$	488 (4,45) ^b				

Tab. 13b : Nach zunehmenden UV-Wellenlängen des Hauptmaximums geordnete 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene
a : Lit.¹⁴⁾ b : Lit.¹⁹⁾

auxochrome Gruppen an Polyenen beschrieben wird ⁶⁰). Die Lage der IR-Bande bei 1600 cm^{-1} in diesen Fulvenen läßt eine Beeinflussung durch zwei Parameter erkennen. Mit steigendem +M-Effekt des Substituenten am C-6 sinkt die Wellenzahl⁺ in der erwarteten Abstufung: $\text{OC}_6\text{H}_5 > \text{OCH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Analoge Verschiebungen als Folge steigender Mesomerie wurden für aromatische Carbonylgruppen mit Substituenten in p-Stellung gefunden ⁶²). Bei steigender Größe des C-6-Substituenten nehmen die IR-Wellenzahlen ebenfalls ab: $\text{NH}_2 > \text{NHCH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Bemerkenswert ist, daß die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - und die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zur gleichen Lage der IR-Bande bei 1600 cm^{-1} führen.

Viel deutlichere Ergebnisse erhält man an den 6,6-disubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen, wenn eine der beiden Gruppen klein ist und einen geringen Elektromendonator-Effekt hat. Betrachtet man in Tab. 13a die IR-Daten für $\text{R}^1=\text{CH}_3$, so sieht man den Einfluß zunehmender Raumerfüllung an $\text{R}^2=\text{Alkyl}$ in der Abnahme der IR-Wellenzahlen: $\text{CH}_3 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Hier kann die Mesomerie nur eine untergeordnete Rolle spielen, so daß die Verschiebung allein dem sterischen Faktor zuzuschreiben ist. Die Änderung im UV-Spektrum (s. Tab. 13b, $\text{R}^1=\text{CH}_3$) ist nur gering, da die Beeinflussung am Ende des π -Systems erfolgt.

Beim Vergleich der Lage der IR-Banden in Tab. 13a für $\text{R}^1=\text{Cl}$ fällt dagegen auf, daß eine gut elektronenabgebende Dimethylaminogruppe in p-Stellung des Benzolringes am C-6 nicht wie erwartet zu niederen, sondern zu höheren Wellen-

⁺: Als Maßstab für den +M-Effekt verwendete ich die negativen Taft'schen σ_M -Werte ⁶¹).

zahlen verschiebt. In den zu vergleichenden Verbindungen wird der Faktor 'Größe' konstant gehalten, da eine Dimethylamino-gruppe in p-Stellung am Benzolring das Fulvensystem sterisch nicht beeinflussen kann. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Messungen an para-substituierten N-Benzoylimidazolen ⁶²⁾ und läßt sich nur verstehen, wenn die beiden Parameter, nämlich Größe und M-Effekt, zwar einzeln die Wellenzahlen der fraglichen IR-Banden erniedrigen, sich jedoch beim Zusammenwirken in demselben Molekül gegenseitig aufheben. Die gute Konjugation des Dimethylaminosubstituenten kommt in der bathochromen und zugleich hyperchromen (d.h. Anstieg des $\lg \epsilon$ - Wertes) Verschiebung der UV-Bande klar zum Ausdruck (s. Tab. 13b, $R^1 = Cl$).

Nimmt man eine sterische Wechselwirkung der Chloratome am C-1 bzw. C-4 des Cyclopentadienringes mit den Substituenten am C-6 an, so wäre eine Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung die Folge. Das würde zu niederen IR-Wellenzahlen führen. Steigende Mesomerie alleine würde eine größere Polarisierung der Doppelbindung ergeben und so ebenfalls eine Verschiebung zu niederen IR-Wellenzahlen bewirken. Obwohl die Faktoren 'Größe' und 'M-Effekt' einzeln die semicyclische Doppelbindung schwächen, führen beide zu einem unterschiedlichen Zustand. Im Extremfall liefert die Verdrillung ein gewinkeltes Diradikal, die Polarisierung durch Konjugation dagegen ein ebenes Betain. Bei gleichem sterischen Einfluß würde eine zunehmende Betainstruktur der Doppelbindung ihren Diradikalcharakter verringern, da die Konjugation ein planares π -System zu erzwingen sucht. Als Folge würde die Stärke dieser Bindung und somit die IR-Wellenzahl zunehmen. Bleibt

dagegen der M-Effekt im Molekül konstant, resultiert bei steigender Raumerfüllung eine Abnahme der IR-Wellenzahl. Damit ist die Beobachtung, daß eine Dimethylaminogruppe in p-Stellung am Benzolring entgegen der Erwartung die Absorption bei 1600 cm^{-1} im Infraroten zu höherer Energie verschiebt, erklärt. Die Konjugation hebt den sterischen Effekt teilweise auf.

In den am C-6 zweifach substituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen kommt der unterschiedliche Einfluß des elektronischen und sterischen Faktors sowohl im IR-Bereich als auch zusätzlich in den UV-Spektren zum Ausdruck (s. Tab. 13a und 13b, $R^1 = N(CH_3)_2$), wenn die auxochrome Dimethylaminogruppe und das π -System gegeneinander verdrillt werden. Beim Vergleich der IR-Wellenzahlen stellt man sofort fest, daß die gut elektronenschiebende Dimethylaminogruppe und die zwar sterisch, aber nicht elektronisch vergleichbare Isopropylgruppe zu derselben IR-Wellenzahl führen. Der zweite Stickstoff am C-6 beeinflusst das π -System, wie ein Vergleich der zugehörigen UV-Daten erkennen läßt. Relativ zum Alkylsubstituenten findet man aber eine hypsochrome Verschiebung, die im Gegensatz zu den normalen auxochromen Eigenschaften der Aminogruppe steht. Im 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6-bis-(dimethylamino)fulven heben offensichtlich sterischer und konjugativer Einfluß einander auf. Die gegenüber dem 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropyl-6-dimethylaminofulven verstärkte Konjugation führt zur größeren sterischen Wechselwirkung mit den Chloratomen am 5-Ring, und folglich bleibt die Lage der IR-Bande trotz besserer Konjugation unverändert. Genauso läßt sich die ähnliche IR-Absorption bei den analogen

1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen mit $R^1=H$ und $R^1=CH_3$ verstehen. Die größere Konjugation der Dimethylaminogruppe ist hier an den UV-Daten und beim 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulven zusätzlich an der ^{13}C NMR-Verschiebung des C-5 (s. S. 55) abzulesen.

Ist jedoch die Mesomerie und daher die hypsochrome UV-Verschiebung durch den Zweitsubstituenten im 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulven gering, ergibt sich, wie Tab. 13b zeigt, eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung gegenüber dem am C-6 unsubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulven mit der für α, β -ungesättigte Ketone typischen Reihenfolge⁵⁰⁾: $H < Cl \approx CH_3 < CH(CH_3)_2 < C_6H_5$. Gleichzeitig findet jedoch eine Abnahme der $\lg \epsilon$ -Werte von 4,46 ($R^2=H$) auf 4,19 ($R^2=C_6H_5$) statt. Aus der Verschiebung zu größeren Wellenlängen folgt, daß sich die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand verringert. Die Konjugation im Chromophor muß außerdem zunehmend gestört werden, da die Extinktionskoeffizienten sich verkleinern. Die Annahme einer Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung kann auch hier beide Effekte erklären. Der Doppelbindungscharakter dieser Bindung wird bei Verdrillung geringer und daher dem angeregten Zustand ähnlicher. Höhere Torsionszustände sind dann im Grundzustand stärker besetzt. Der Abstand der Energieniveaus wird nach dem Frank-Condon-Prinzip kleiner, so daß im UV-Spektrum eine bathochrome Verschiebung eintritt. Die Störung der Planarität des π -Systems ergibt gleichzeitig kleinere $\lg \epsilon$ -Werte. An Cyaninfarbstoffen^{63,64)} und methylsubstituierten Äthylenen⁶⁵⁾ konnten ähnliche sterische Sub-

stituenteneffekte beobachtet werden. Diese zunehmende Verdrillung und Schwächung der semicyclischen Doppelbindung zeigt sich ebenfalls in den zugehörigen IR-Bandenlagen (s. Tab. 13a, $R^1=N(CH_3)_2$).

Als Fazit ergibt sich, daß die für UV- und IR-Spektren ungewöhnliche Verschiebung der Absorptionsbanden durch zusätzliche sterische Substituenteneffekte und der daraus folgenden Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung erklärt werden kann. Die Gruppen am C-6 haben also den gleichen Einfluß auf das Fulvensystem wie die ortho-Substituenten am Benzolring, die die planare Einstellung ihrer Nachbargruppe ebenfalls verhindern können ⁵⁵⁾.

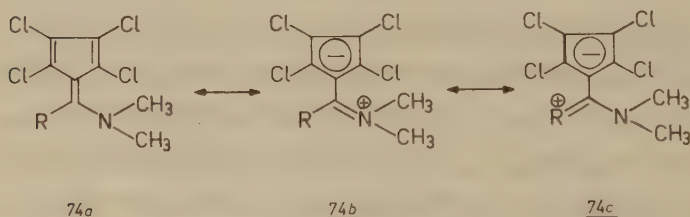
An den chlorfreien Fulvenen ist die Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung des Fulvensystems bei sterisch anspruchsvollem Substituenten am C-6 durch Röntgenstrukturanalysen ^{66,67)} ebenfalls nachgewiesen. So zeigt das 6,6-Bis-(dimethylamino)fulven eine Drehung des Cyclopentadienringes um 29° aus der Ebene ⁶⁷⁾, die die beiden Stickstoffatome und das C-6 aufspannen. Das 6-Dimethylaminofulven ist dagegen planar gebaut ⁶⁶⁾. Die Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung kommt beim 6,6-Bis-(dimethylamino)fulven im IR-Spektrum klar zum Ausdruck. Während dieses Fulven bei 1540 cm^{-1} die erste starke IR-Bande aufweist, absorbiert das 6-Dimethylaminofulven wie die 6-Alkylfulvene bei 1630 cm^{-1} . Man macht also die gleichen Beobachtungen wie bei den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen.

Die erste starke Bande bei 1600 cm^{-1} im Infrarot reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen an der semicyclischen Doppelbindung. Daher ist anzunehmen, daß diese Absorption

im wesentlichen durch die Schwingung dieser Doppelbindung hervorgerufen wird. Die Zuordnung von Meuche ³³⁾ und Thiec ³⁵⁾ wäre damit bestätigt (vgl. S. 16).

6. Rotationshinderung an der =C-N-Bindung in 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen

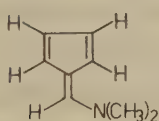
Wie schon erwähnt, können 6-Aminofulvene ähnlich wie Amide und Thioamide durch die zwei Resonanzstrukturen 74a und 74b beschrieben werden (s. S. 56). Eine dritte Möglichkeit 74c ergibt sich bei geeignetem Substituenten R am C-6.



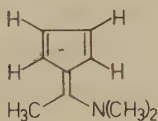
Die =C-N-Bindung sollte einen erhöhten und die C-5 - C-6-Bindung einen erniedrigten Doppelbindungscharakter besitzen. Drehungen um die beiden Bindungen müßten durch eine Rotationsbarriere erschwert sein. Dieses wurde für 5-Ring-unsubstituierte 6-Aminofulvene von Hartke ⁵⁾, Bertelli ⁶⁸⁾ und Ollis ⁶⁹⁾ mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Mannschreck ⁷⁰⁾ und Hartke ⁷¹⁾ erhielten für 5-Ring-substituierte 6-Aminofulvene ebenfalls hohe Rotationsbarrieren.

Durch das elektronegative Chlor am 5-Ring wird die Grenzstruktur 74b stärker begünstigt, und daher sollte der Doppelbindungscharakter der $=C-N$ -Bindung relativ hoch sein. Die bereits diskutierten Fernkopplungen (s. S. 45) erhärten diese Vermutung. Auch die ^{13}C NMR-Daten sind in diesem Sinne zu interpretieren (s. S. 55).

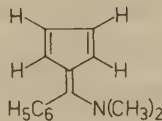
Wie schon kurz angedeutet (s. S. 44 und 61), läßt sich die Rotationsbarriere um die $=C-N$ -Bindung bei den 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen durch 1H NMR-Spektroskopie bestimmen. Die aus der Eyring-Gleichung erhaltenen freien Aktivierungsenthalpien, Koaleszenztemperaturen, ΔV -Werte und verwendeten Lösungsmittel sind im Vergleich mit den vier chlorfreien 6-Aminofulvenen 75 - 78 in Tab. 14 zusammengefaßt.



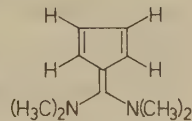
75



76

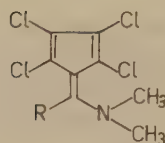


77



78

Bei der Berechnung der $\Delta G_{TC}^{\ddagger}$ -Werte nach der Eyring-Gleichung muß man berücksichtigen, daß bei unabhängiger Bewegung zweier identischer Molekülteile die mittlere Lebensdauer für einen Teil nur halb so groß ist ⁷²⁾. Die Geschwindigkeitskonstante k muß daher für 71 mit zwei multipliziert werden. Die Ungenauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die durch den im Verhältnis zur Halbwertsbreite der Signale teilweise sehr geringen Linienabstand entsteht, wurde nach Mannschreck ⁷³⁾



Verb.	R	$\Delta \nu$ (Hz) (Temper. °C)	T_c (°C)	$\Delta G_{T_c}^\ddagger$ (kcal/Mol)	Lösungsmittel
<u>55</u>	H	$4,9 \pm 0,2$ (-30)	$-5,5 \pm 2$	$14,35 \pm 0,2$	D ₆ -Aceton
<u>56</u>	CH ₃	$2,3 \pm 0,2$ (-30)	3 ± 2	$15,2 \pm 0,2$	"
<u>57</u>	CH(CH ₃) ₂	$4,0 \pm 0,2$ (-30)	$4,5 \pm 2$	$15,05 \pm 0,2$	"
<u>58</u>	C ₆ H ₅	$22 \pm 0,5$ (-10)	31 ± 2	$15,4 \pm 0,2$	"
<u>68</u>	Cl	14 ± 8 (-110)	-99 ± 5	$8,8 \pm 0,5$	D ₆ -Aceton/D ₈ -Toluol 1:1
<u>69</u>	OCH ₃	$3,5 \pm 0,2$ (-50)	-6 ± 2	$14,5 \pm 0,2$	D ₆ -Aceton/D ₈ -Toluol 1:1
<u>70</u>	OC ₆ H ₅	$4,2 \pm 0,2$ (-30)	$\pm 0 \pm 2$	$14,8 \pm 0,2$	D ₆ -Aceton
<u>71</u>	N(CH ₃) ₂	$1,6 \pm 0,2$ (10)	54 ± 3	$19,3 \pm 0,3$	CHBr ₃
<u>75</u>	H			$13,1$ Lit. ⁶⁹⁾ $13,4$ Lit. ⁵⁾	CDCl ₃ /C ₆ F ₆ 1:3 D ₆ -Aceton
<u>76</u>	CH ₃			$10,7$ Lit. ⁶⁹⁾	CDCl ₃
<u>77</u>	C ₆ H ₆			$11,8$ Lit. ⁶⁹⁾	CDCl ₃
<u>78</u>	N(CH ₃) ₂	100 ± 50 (-115)	-105 ± 10	8 ± 1	D ₈ -Toluol

Tab. 14 : Freie Aktivierungsenthalpien, Koaleszenztemperaturen und $\Delta \nu$ -Werte für die C-N-Rotation in 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen. Zum Vergleich die chlorfreien Fulvene 75 - 78

korrigiert. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit von ΔV und die beobachteten Fernkopplungen habe ich vernachlässigt. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit von $\Delta G_{TC}^{\ddagger}$ läßt sich nicht abschätzen. Sie wird aber klein gegenüber den Meßdaten sein und ist in den angegebenen Werten nicht berücksichtigt.

Der Substituent am C-6 der 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvene bewirkt, gegenüber $R=H$ (55), für $R=Cl$ (68) eine Erniedrigung, für $R=OCH_3$ (69), $R=OC_6H_5$ (70), $R=CH(CH_3)_2$ (57), $R=CH_3$ (56) und $R=C_6H_5$ (58) eine geringe und für $R=N(CH_3)_2$ (71) eine beträchtliche Erhöhung der Rotationsbarriere an der $=C-N$ -Bindung. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Beobachtungen, die an den chlorfreien Fulvenen 75 - 78 und besonders an den carbonylanalogen Verbindungen gemacht wurden. Bei Amiden und Thioamiden ⁵⁵⁾ wird die Rotation erleichtert, wenn man das H-Atom am Carbonylkohlenstoff (Ameisensäurederivate) durch +I- bzw. +M-Substituenten ersetzt. Dabei spielen einerseits sterische Effekte eine Rolle, da sie die Konjugation in der Amidstruktur stören und den Grundzustand energetisch anheben, andererseits bewirken konjugative Einflüsse eine Abnahme des Doppelbindungscharakters der $=C-N$ -Bindung. Offensichtlich sind in den 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvenen zusätzliche Faktoren wirksam, denn die oben an diesem System beschriebenen Substituenteneinflüsse decken sich in keiner Weise mit diesen Erfahrungen.

Ein Vergleich der $\Delta G_{TC}^{\ddagger}$ -Werte wird natürlich durch die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_{TC}^{\ddagger}$ beeinträchtigt. Die Koaleszenztemperaturen von 55, 56, 57, 69 und 70 liegen jedoch sehr

eng beeinander, so daß dieser Fehler nur gering sein kann. 68 und 71 dagegen zeigen so große Abweichungen, daß die Temperaturabhängigkeit von ΔG_{TC}^+ zur Erklärung allein nicht ausreicht. Der durch die unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen bedingte Lösungsmittelwechsel beeinflusst ebenfalls die erhaltenen Daten. In den sehr unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Cyclohexan (E_T : 31,2) ³⁷⁾ und Deuteriumoxid (E_T : 63,1)⁺ fand Drakenberg ⁷⁴⁾ für Dimethylacetamid eine Erhöhung der Rotationsbarriere von 2,2 kcal/Mol im polaren Solvens. Bei der geringen Änderung der Lösungsmittelpolarität von D₆-Aceton (E_T : 42,2)⁺ zu Bromoform (E_T : 39,1)⁺⁺ reicht der Lösungsmittelwechsel keinesfalls zur Erklärung der höheren Rotationshinderung in 71 aus.

Die Erniedrigung der C-N -Rotation im 1,2,3,4,6-Pentachlor-6-dimethylaminofulven (68) gegenüber 55 wird analog auch bei Substitution von H durch Cl in Amiden gefunden. Die Beteiligung der Grenzstruktur 74c dürfte die =C-N -Bindung schwächen und eine leichtere Rotation ermöglichen. R=CH₃, R=C₆H₅ und R=N(CH₃)₂ führen dagegen zur beträchtlichen Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpien gegenüber R=H. Für die größere Rotationshinderung in diesen 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvenen kann das gekreuzte π -System des Fulvens selbst nicht verantwortlich sein, da die chlorfreien Fulvene 75 - 78 die Befunde für Amide qualitativ bestätigen.

Aus dem Vergleich der IR- und UV-Spek-

⁺: Angaben für die nicht deuterierten Verbindungen

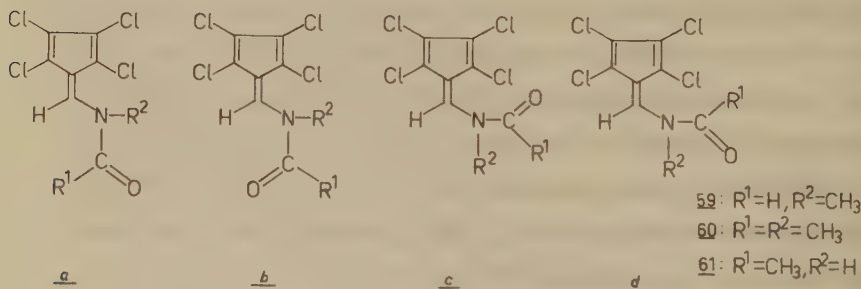
⁺⁺: E_T -Wert für Chloroform

tren der 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene (s. S. 66 ff) ergab sich, daß am C-6 substituierte 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvene, also 6,6-disubstituierte Vertreter, an der semicyclischen Doppelbindung verdrillt sein müssen. Die dafür mitverantwortlichen sterischen Faktoren sollten auch auf die Höhe der Rotationsbarriere an der =C-N -Bindung Einfluß haben. Ähnlich wie in ortho-substituierten Biphenylen ⁷⁵⁾ führt die sterische Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit dem benachbarten Chloratom am 5-Ring zur Einschränkung der vollen Drehbarkeit, so daß nur noch eine Schaukelbewegung möglich ist. Die zunehmende Behinderung dieser Bewegung durch R-Substituenten am C-6 muß dann die Rotationsbarriere gegenüber R=H heraufsetzen. Diese Tendenz zeigt sich andeutungsweise bereits bei den chlorfreien Fulvenen, wenn man die $\Delta G_{\text{Tc}}^{\ddagger}$ -Werte von 76 und 77 vergleicht. Die zweite Dimethylaminogruppe in 71 bewirkt die größte Rotationshinderung, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff zusätzlich in Konjugation mit dem 5-Ring treten kann, die sterische Wechselwirkung dann aber noch größer ist als bei fehlender Konjugation. Das ist am Modell leicht einzusehen. Der Unterschied der freien Aktivierungsenthalpien von 57 und 71 spricht auch für diese Erklärung. Trotz gleichen Raumbedarfs der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe wird die Rotationsbarriere um ca. 4 Kcal/Mol erhöht. Der Versuch, diese Vermutungen weiter abzusichern, scheiterte an der Synthese weniger gehinderter 6,6-Diamino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene (z.B. 73, vgl. S. 60).

Gegenüber dem chlorfreien Fulven mit R=H ist beim 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulven der $\Delta G_{\text{Tc}}^{\ddagger}$ -Wert,

wie es zu erwarten war, gering erhöht, da die Grenzstruktur 74b stärker am Grundzustand beteiligt ist.

Im Tieftemperatur- ^1H NMR-Spektrum zeigen auch 59 und 60 eine Aufspaltung aller Signale (vgl. Tab. 6, S. 47). Dafür kann sowohl die Rotation um die $=\text{C}-\text{N}-$ als auch um die $\text{CO}-\text{N}$ -Bindung verantwortlich sein. Nimmt man an, daß die gleichen Rotationsisomeren von 59 und 60 ähnliche chemische Verschiebungen für das H-6 und die NCH_3 -Gruppe aufweisen, so liegt das Gleichgewicht in 59 bei 1:14, in 60 dagegen bei 3:1. Diese Gleichgewichtsverschiebung läßt sich durch den verschiedenen Raumbedarf der Substituenten am Carbonylkohlenstoff erklären. Die CH_3 -Gruppe ist größer, das Proton kleiner als der Sauerstoff. Wird die Rotation um die $\text{CO}-\text{N}$ -Bindung gemessen, wären die Hauptisomeren durch 59a bzw. 59d und 60b bzw. 60c oder umgekehrt repräsentiert.



Wird die Rotation um die $=\text{C}-\text{N}$ -Bindung eingefroren, so kann eine Erklärung durch den abnehmenden Raumbedarf der Stickstoffsubstituenten erfolgen: $\text{CH}_3\text{CO} > \text{CH}_3 \approx \text{CHO}$. Dann wären 60a bzw. 60b und 59c bzw. 59d die Hauptisomeren.

Durch die Synthese von 61 versuchte ich eine der beiden Möglichkeiten auszuschließen. Die $^3\text{J}_{\text{trans}}$ -

und $^3J_{\text{cis}}$ -Kopplung in 61a bzw. 61b und 61c bzw. 61d sollten verschieden groß sein, wie man am 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulven (53) (s. S. 46) sehen kann. Eine einfache Unterscheidung wäre somit möglich. Die Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Fulvensystem ist in 61 besser als in 60, da die sterische Hinderung des NCH_3 mit dem Chloratom entfällt. Die Konjugation mit der Carbonylgruppe sollte daher geringer sein und folglich die Rotationsbarriere um die CO-N-Bindung in 61 niedriger als in 60 liegen. Der Ersatz der CH_3 -Gruppe durch Wasserstoff müßte zur Erhöhung beider Rotationsbarrieren führen, da auch in Amiden diese Beobachtung gemacht wird ⁷⁴). Das Isomerenverhältnis wird aber als Folge der kleineren sterischen Wechselwirkung mit den Chloratomen gleichzeitig zugunsten von 61a bzw. 61b verschoben.

Ist das Gleichgewicht zweier Substanzen sehr weit zu einer Seite verschoben und $^1\text{HNMR}$ -spektroskopisch nur noch eine Form nachweisbar, so kann trotzdem das Koaleszenzphänomen beobachtet werden ⁷⁶), wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Formen innerhalb der $^1\text{HNMR}$ -Zeitskala liegt. Bei Temperaturänderung bricht das zuvor scharfe Signal des Hauptisomeren zusammen und wird anschließend an derselben Stelle im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum wieder scharf.

Leider zeigt 61 zwischen $+180$ und -100°C (Hexachlorbutadien bzw. D_6 -Aceton) keine Koaleszenz. Als Grund kann sowohl die niedrige Rotationsbarriere als auch das Fehlen von 61c bzw. 61d im Gleichgewicht angenommen werden. Eine erst unterhalb -100°C meßbare Rotationshinderung um die CO-N-Bindung ist natürlich in diesem Fall nicht auszuschließen.

1,2,3,4-Tetrachlor-6-methylaminofulven (54) liegt nach $^1\text{HNMR}$ -spektroskopischer Aussage nur in einer Form vor. Hier wird die trans-Stellung der Wasserstoffatome an der -C-N- -Bindung durch die Kopplungskonstante von 16 Hz bewiesen (s.S. 46). Der Raumbedarf der Acetylgruppe ist größer als der der Methylgruppe, so daß die nicht beobachtbare Koaleszenz auch mit dem Fehlen von 61c bzw. 61d im Gleichgewicht zu vereinbaren ist. Das Meßergebnis gestattet also keine eindeutige Aussage über die Art der Rotationshinderung in 59 und 60.

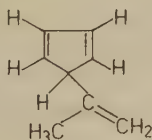
Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid besitzen höhere freie Aktivierungsenthalpien ⁵⁵⁾ um die -C-N- -Bindung als die vergleichbaren 1,2,3,4-Tetrachlor-6-dimethylaminofulvene. Bei Kombination beider Gruppen in einem Molekül ist es plausibel, auch dann der CO-N- -Bindung den größeren $\Delta G^\ddagger$ -Wert zuzuschreiben. Die Aufspaltung der Peaks im Tieftemperatur- $^1\text{HNMR}$ -Spektrum von 59 und 60 würde dann durch Einfrieren der Rotation um die CO-N- -Bindung erfolgen.

Eine Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpien habe ich nicht ausgeführt, weil dieses nur über die relativ aufwendige line-shape Analyse sinnvoll ist.

Im 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulven (53) ist eine gehinderte Drehung um die -C-N- -Bindung an der unterschiedlichen cis- und trans-Kopplung abzulesen. Die Rotation erfolgt bei Raumtemperatur langsam im Verhältnis zur $^1\text{HNMR}$ -Zeitskala. Messungen bei höheren Temperaturen, die zur Bestimmung der Rotationsbarriere notwendig wären, werden durch die Zersetzung des Fulvens verhindert. Analoges gilt für Verbindung 54.

7. CH -Acidität von 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen

Die Polarisierung der Carbonylbindung in Ketonen und der semicyclischen Doppelbindung in Fulvenen ist gleichsinnig, so daß ähnliche Eigenschaften zu erwarten sind. Wie der elektro-negative Sauerstoff übt auch die Ausbildung eines 6π -Systems im Cyclopentadienring einen Elektronenzug aus. Daher verfügen 6-Alkylfulvene über acide Protonen in α -Stellung zur semicyclischen Doppelbindung. Mit Basen ist die Bildung des Anions möglich. Der Fünfring sollte den größten Teil der negativen Ladung unter Ausbildung des 6π -Systems übernehmen können. Eine anschließende Protonierung führt entweder zum Ausgangsprodukt oder zu ringprotonierten Molekülen. Dieses haben Knight und Hine ^{77,78)} kürzlich beim 6,6-Dimethylfulven experimentell nachgewiesen. Gleichzeitig stellten sie fest, daß bei kinetischer Kontrolle zu 90% am 5-Ring protoniert wird, während bei thermodynamischer Kontrolle zu 98% Fulven entsteht. Das am C-5 protonierte Isomer 79 war dabei nicht nachzuweisen.



79

Auch die 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene lassen die gleiche Isomerisierung erwarten, die auf Grund der stärkeren Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung leichter erfolgen sollte.

7.1. Protonierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden- cyclopentadienylanions (80)

Eine Lösung von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (28) in wenig THF überführte ich mit Natrium-methylat bei -50°C unter Stickstoff in das Anion, neutralisierte mit wässriger Salzsäure unter gutem Rühren und gab sofort Petroläther hinzu. Aus dem Petroläther isolierte ich das Isomerengemisch und analysierte es ^1H NMR-spektroskopisch. Unmittelbar nach dem Aufarbeiten ist neben dem Ausgangsmaterial nur ein zusätzliches Produkt sichtbar (Singulett bei 4,8 ppm und Multiplett bei 6,2 ppm in CCl_4 , vgl. Abb. 14 und 15).

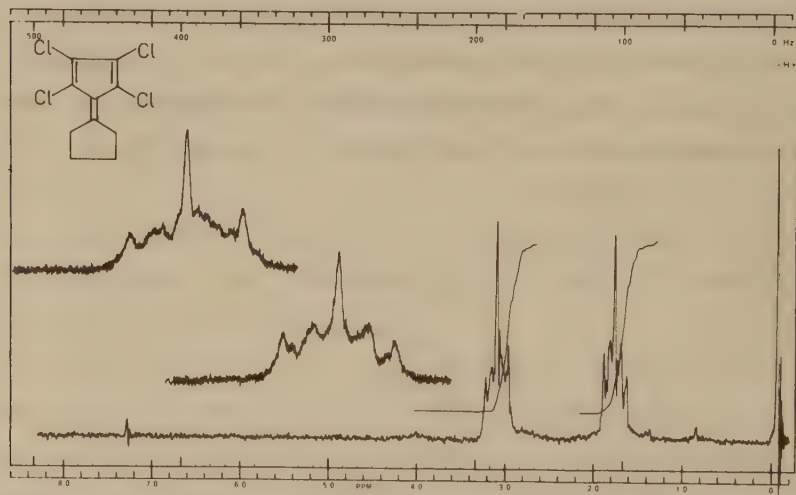
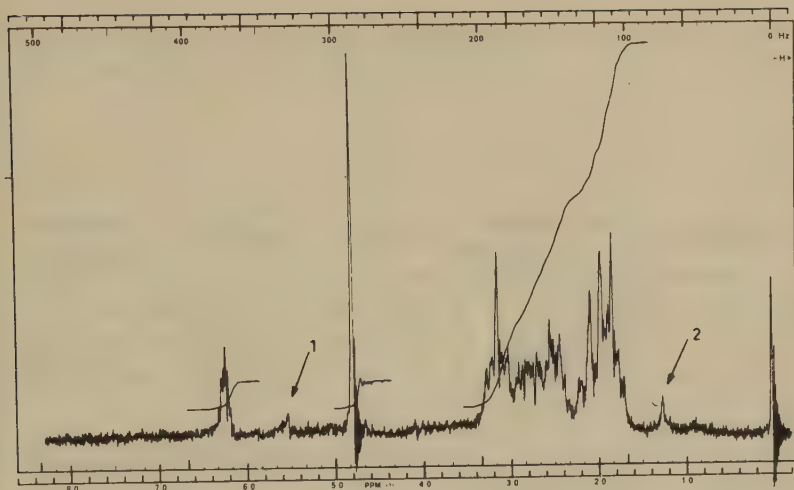


Abb. 14 : ^1H NMR-Spektrum (CDCl_3) des 1,2,3,4-Tetrachlor-
5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadiens (28)

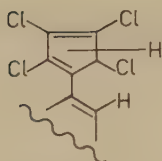


- 1 : Spinningsideband
2 : Verunreinigung

Abb. 15 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) des Isomerengemisches
des Fulvens 28 unmittelbar nach der Isolierung

Beim Stehenlassen der Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur bildet sich aus dem ersten Isomerisierungsprodukt ein zweites (Singulett bei 5,05 ppm und Multiplett bei 6,4 ppm in CCl_4 , s. Abb. 16). Das Gleichgewicht ist nach etwa 36 Stunden eingestellt. Wechselt man nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes das Lösungsmittel, so beobachtet man in D_8 -Toluol eine Aufspaltung des Singuletts bei 5,05 ppm im Verhältnis $\approx 1:1$. Die zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tab. 15 zusammengestellt.

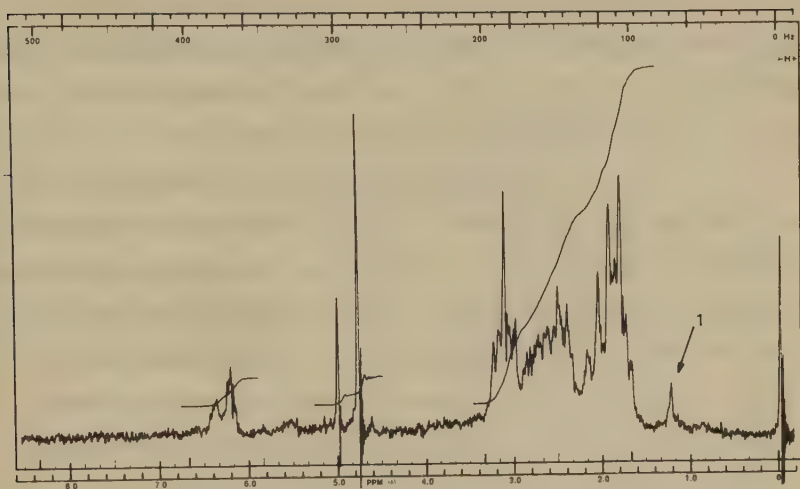
Beim 1,2,3,4-Tetrachlorfulven 28 lassen sich neben dem Fulven selbst fünf mögliche Isomere 81a, 81b, 82a, 82b und



Verb.	olef. H	Cyclopentadien-Ring-H	allyl. H	andere H	Lösungsmittel
<u>81</u>	6,2 (m)	4,80 (s)	2,9-2,3 (m)	2,1-1,9 (m)	CCl ₄
	5,9 (m)	4,10 (s)	2,7-2,1 (m)	2,0-1,8 (m)	D ₈ -Toluol
<u>82</u> + <u>83</u>	6,4 (m)	5,05 (s)	2,9-2,3 (m)	2,1-1,9 (m)	CCl ₄
	6,1 (m)	5,17 (s) 5,05 (s)	2,7-2,1 (m)	2,0-1,8 (m)	D ₈ -Toluol
<u>84</u>	6,03 (m)	4,80 (s)	2,4-2,1 (m)	1,8-1,5 (m)	CCl ₄
	5,9 (m)	4,81 (s)	2,4-2,1 (m)	1,8-1,5 (m)	Hexachlorbutadien
	5,8 (m)	4,29 (s)	2,3-1,9 (m)	1,6-1,4 (m)	D ₈ -Toluol
<u>85</u>	6,52 (m)	5,00 (s, <u>85</u>)	2,4-2,1 (m)	1,8-1,5 (m)	CCl ₄
	5,90 (m)	5,07 (s, <u>86</u>)			
+	6,55 (m)	4,98 (s)	2,4-2,1 (m)	1,8-1,5 (m)	Hexachlorbutadien
	5,80 (m)	5,06 (s)			
<u>86</u>	6,45 (m)	5,00 (s)	2,3-1,9 (m)	1,6-1,4 (m)	D ₈ -Toluol
	5,8 (m)	5,05 (s)			
<u>88</u>	5,21 (m)	4,76 (s)	2,10 (m)		CCl ₄
	5,16 (m)	4,23 (s)	2,02 (m)		D ₈ -Toluol

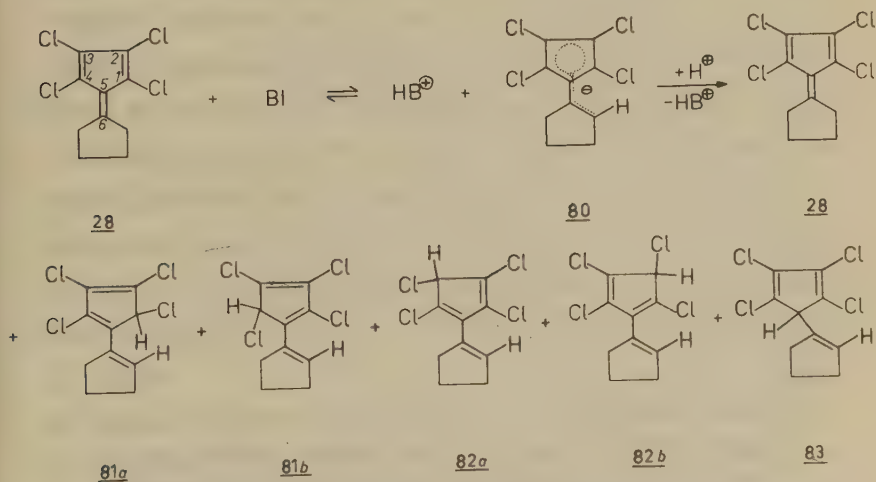
Tab. 15 : ¹HNMR-Daten der 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadiene 81 - 86 und 88

δ (TMS = 0,00 ppm)



1 : Verunreinigung

Abb. 16 : ^1H NMR-Spektrum (CCl_4) des Isomerengemisches des Fulvens 28 36 Stunden nach der Protonierung



83 diskutieren. Durch Drehung um die intercyclische Bindung

können die Isomeren 81a bzw. 82a in die Isomeren 81b bzw. 82b überführt werden. Da der Cyclopentenring nicht planar ist, sind zu 81a, 81b, 82a und 82b noch Diastereomere möglich, die aber durch Ringinversion ineinander übergehen.

Am Kalottenmodell kann man sehen, daß in den Isomeren 81b und 82b beide Ringe gegeneinander verdreht sein müßten, da das 1-Cl^+ und das olefinische Proton sich behindern. Außerdem sind beide Moleküle an der intercyclischen Bindung s-cis konfiguriert. Aus diesen Gründen sollten 81a und 82a die energetisch begünstigten Konformere sein und zwei 5-Ring-Signalen im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum entsprechen. Der dritte Peak würde dann zum Isomeren 83 gehören. Alle Isomeren können durch 1,5H-Verschiebungen ineinander übergehen, wodurch das verzögerte Auftreten von zweien erklärt wird. Aus Rechnungen und Protonierungsversuchen ⁷⁷⁾ am 6,6-Dimethylfulven ergibt sich, daß am C-1 und C-4 die höchste Elektronendichte herrscht und deshalb dort bevorzugt protoniert wird. Ähnliche Verhältnisse kann man für die 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene erwarten. Auch deren $^{13}\text{CNMR}$ -Spektren lassen auf eine größere Ladungsdichte am C-1 und C-4 als am C-2 und C-3 schließen. C-1 und C-4 erscheinen immer bei höchstem Feld (s. S. 53). Wahrscheinlich liegen daher zuerst 40% Fulven 28 und 60% Isomer 81 im Gleichgewicht vor, nach 36 Stunden aber 40% Fulven 28, 40% Isomer 81, 10% Isomer 82 und

⁺: Aus didaktischen Gründen wird die Nummerierung der Atome des Fulvens bei allen isomerisierten Produkten beibehalten, obwohl sie den Nomenklaturregeln entsprechend teilweise anders lauten müßte.

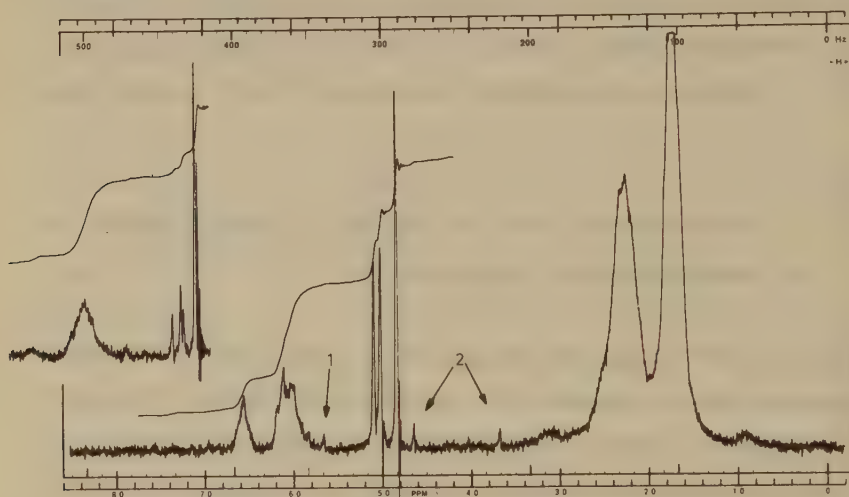
10% Isomer 83. Das Gleichgewicht zwischen Fulven und Isomer 81 stellt sich beim Aufarbeiten offensichtlich sofort ein und wird dann nicht mehr verändert. Eine Zuordnung der $^1\text{HNMR}$ -Signale für 82 und 83 ist im Detail nicht möglich.

Die Reindarstellung der Vinylcyclopentadiene auf chromatographischem Wege gelang nicht, da sie sich, besonders an Aluminiumoxid, zersetzen. Andere Reinigungsverfahren schienen auf Grund der Empfindlichkeit der Substanzen gegen Sauerstoff und der Isomerisierung zum Fulven wenig aussichtsreich.

7.2. Isomerisierung von 6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorful- venen mit Säuren und Basen

Wie die Isomerisierung von 28 zeigt, liegt das Gleichgewicht zwischen Vinylcyclopentadien und Fulven in diesem Falle auf der Seite der Vinylcyclopentadiene. Sie stellen also die thermodynamisch günstigeren Produkte dar. Ähnlich wie in der Keto - Enol - Tautomerie der Carbonylverbindungen ist das thermodynamische Gleichgewicht nicht nur über das Anion, sondern auch über das Kation zu erreichen. So isomerisiert 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien (29) in CCl_4 nach Zugabe einer geringen Menge Trifluoressigsäure vollständig in die zugehörigen Tetrachlorvinylcyclopentadiene 84 - 86 (s. S. 91). Diese Isomerisierung läßt sich im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum verfolgen und ist unter Stickstoff praktisch nicht von Zersetzung begleitet. Dabei entsteht zuerst nur ein Isomeres, das sich nach längerem Stehenlassen (2 Tage) bei Raumtemperatur teilweise in zwei weitere umwandelt. Um die

Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zu bestimmen, entfernte ich die Trifluoressigsäure durch schnelles Filtrieren der Lösung über trockenem Natriumcarbonat. In Hexachlorbutadien bei 20°C ist das Isomerenverhältnis der Vinylcyclopentadiene 1:1:1,4 (Singulett bei 5,06, 4,98 und 4,81 ppm, 5-Ring-H, s. Abb. 17).



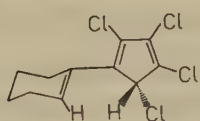
- 1 : Spinningsideband
- 2 : Zersetzungsprodukte

Abb. 17 : ¹H NMR-Spektrum (Hexachlorbutadien) der Tetrachlorvinylcyclopentadiene 84 - 86 im thermodynamischen Gleichgewicht und Ausschnitt aus dem Spektrum ($\approx 4,7$ - $7,0$ ppm) des Isomeren Gemisches des Fulvens 87

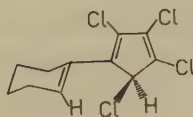
Die Zuordnung der Signale ist der unter 5.1. analog. Die am C-1 und C-4 und die am C-2 und C-3 protonierten Cyclopentadiene müßten durch Ringinversion und Drehung um die inter-

cyclische Bindung ineinander überführt werden können und daher als Konformere zu betrachten sein. Die Bildung des primär auftretenden Isomeren sollte durch Protonierung des Fulvens am C-1 bzw. C-4 und anschließendem Protonenverlust an der α -CH₂-Gruppe (bezogen auf C-6) erfolgen.

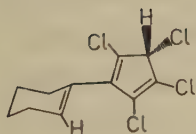
Die Diastereomeren 84a und 84b bzw. 85a und 85b sind infolge der Ringinversion des Cyclohexanringes nicht zu unterscheiden.



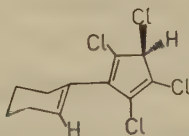
84a



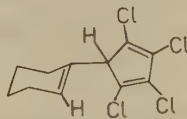
84b



85a

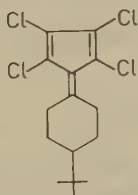


85b



86

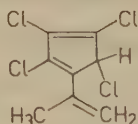
Durch Fixierung des 6-Ringes mit einer tert-Butylgruppe 40) in p-Stellung zum Cyclopentadienring werden diese Diastereomeren unterscheidbar. Die Reindarstellung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(4-tert-butyl-cyclohexyliden)-1,3-cyclopentadiens (87)



87

gelang leider nicht, da die Isomerisierung sehr leicht erfolgt und das Ausgangsketon nicht abzutrennen war. So wurde das nach dem Absublimieren des TCP erhaltene Rohprodukt bei den Versuchen eingesetzt. Das Isomerengemisch des 1,2,3,4-Tetrachlorfulvens 87 zeigt im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum (CCl_4) 5 charakteristische Singulettts für die 5-Ring-Protonen (5,04, 4,94, 4,91, 4,79 und 4,75 ppm, s. Abb. 17). Der Peak bei niedrigstem Feld spaltet offensichtlich nicht auf. Eine Protonierung des Fulvens 29 am C-5 des 5-Ringes führt zu 86, einem achiralen Molekül, auf das die Fixierung des Cyclohexanringes im $^1\text{HNMR}$ -Spektrum keinen Einfluß hat, wie es durch die Modells substanz 87 bestätigt wird. Damit wird eine Zuordnung der Isomeren 84, 85 und 86 möglich. Das Singulett bei 5,06 ppm wird zu 86, das bei 4,98 ppm zu 85 und das bei 4,81 ppm zu 84 gehören.

Das Fulven 28 reagiert mit Trifluoressigsäure zu demselben Gleichgewicht wie in 5.1. beschrieben. Hierfür ist aber eine Erwärmung auf 75°C notwendig. 1,2,3,4-Tetrachlor-6,6-dimethylfulven (26) bildet mit Säure nur zu 10% ein Tetrachlorvinylcyclopentadien. Das primär entstehende Isomer sollte nach den bisherigen Überlegungen die Struktur 88 haben.



88

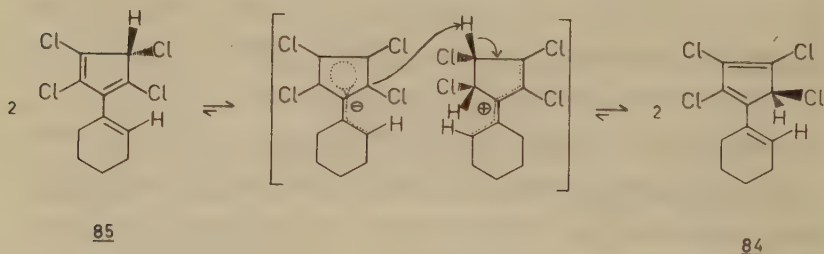
Eine weitere Umlagerung konnte ich, auch nach Vertreiben der

Säure, ¹HNMR-spektroskopisch nicht nachweisen. 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropylfulven (23) ist dagegen mit Trifluoressigsäure nicht zu isomerisieren.

Die Tautomerisierung gelingt nicht nur mit Säuren, sondern auch mit schwachen Basen, z.B. Pyridin. Dabei wird dasselbe primäre Isomerenverhältnis erreicht. Allerdings tritt unter Braunfärbung der Lösung eine langsame Zersetzung ein, da das Anion des Fulvens ähnlich wie das T CPA (s. S. 5) und die 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvene (s. S. 56) bei Raumtemperatur thermisch instabil sein dürfte. Die sekundären Isomere entstehen auch bei längerem Stehenlassen nicht in nennenswerter Menge. Daraus ist zu schließen, daß deren Deprotonierung durch Pyridin wesentlich schneller erfolgt, als ihre Bildung aus dem primären Tetrachlorvinylcyclopentadien durch thermische 1,5H -Verschiebung. Eine erneute Protonierung des 5-Ringes würde immer wieder am C-1 oder C-4 erfolgen, so daß die sekundären Isomerisierungsprodukte sich nicht anreichern können. Obwohl die Isomerisierung mit Pyridin schneller als mit Trifluoressigsäure geht, ist 1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropylfulven (23) stabil. Die beobachtbare langsame Zersetzung der Substanz macht die geringe Bildung des Anions unter diesen Bedingungen aber wahrscheinlich.

Erhitzt man eine neutrale Lösung des Gemisches der Vinylcyclopentadiene 84 - 86 in Hexachlorbutadien eine Stunde auf 110°C, so beobachtet man anschließend im ¹HNMR-Spektrum nur noch ein Isomer, nämlich 84. Dieser Vorgang ist thermodynamisch nicht erklärbar, da in jedem Fall die energetisch ungünstigeren Produkte bei Erhöhung der Temperatur vermehrt auftreten sollten. Hier geschieht aber genau das

Gegenteil, da die bei Raumtemperatur in geringerer Konzentration vorliegenden Isomere 85 und 86 aus dem Gemisch entfernt werden. Außerdem kann die Temperatursteigerung ein thermodynamisches Gleichgewicht, z.B. zweier Substanzen, normalerweise ($\Delta S \approx 0$) nicht über 1:1 hinaus verschieben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden immer bei derselben Temperatur aufgenommen, so daß das Koaleszenzphänomen als Erklärung ausscheidet. Nur ein kinetisch gesteuerter Prozeß kann die Beobachtung verständlich machen. Da die Vinylcyclopentadiene sich sowohl über das Kation als auch über das Anion bilden, könnte man hier eine Reaktion zweier Vinylcyclopentadienmoleküle unter Bildung eines Salzes annehmen. Die anschließende Protonierung des Anions oder Deprotonierung des Kations würde hauptsächlich das primäre Isomer 84 liefern.



Da bei Temperaturerhöhung die Acidität einer Verbindung ansteigt, wäre diese Reaktionsfolge bei 110°C beschleunigt und könnte zur beobachteten Verschiebung des Gleichgewichtes führen. Aus dieser Erklärung würde folgen, daß auch bei Raumtemperatur kein vollständig eingestelltes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Tetrachlorvinylcyclopentadienen

vorliegt, sondern dieses von obigem Prozeß überlagert wäre, der aber bei Raumtemperatur relativ langsam sein sollte.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hine und Knight ^{77,78)} am 6,6-Dimethylfulven wird bei den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen 28 und 29 auch die intercyclische Doppelbindung protoniert. Da die am C-5 protonierten Isomere 83 und 86 in recht großer Menge entstehen, sind die anderen Tetrachlorvinylcyclopentadiene 81, 82, 84 und 85 thermodynamisch nicht besonders begünstigt. Die Verdrillung der semicyclischen Doppelbindung in 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen habe ich in 5. (s. S. 66) nachgewiesen. Da die Drehung um eine Einfachbindung leichter erfolgt, genügt auch eine geringere sterische Wechselwirkung des Vinylsubstituenten mit den Chloratomen am Cyclopentadienring, um die Planarität des Gesamtsystems zu stören. Der geringere Energiegewinn durch Konjugation der Doppelbindungen über die intercyclische Bindung hinweg könnte daher das Auftreten von 83 und 86 verständlich machen.

7.3. Spektrale Daten

In Tab. 15 sind die ¹HNMR-Daten der 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadiene zusammengefaßt (S.86). Es fällt auf, daß die Signale der Isomeren 82, 83, 85 und 86 durch aromatische Lösungsmittel in ihrer Lage nur gering beeinflusst werden. 81, 84 und 88 erfahren dagegen eine Verschiebung ihrer 5-Ring-Protonen um 0,5 ppm zu höherem Feld. Auch daraus kann man auf den gleichen Protonierungsort im ersten Isomerisierungsschritt schließen.

Die IR-Spektren der primär gebildeten Tetrachlorvinylcyclopentadiene 81 und 84 sind in Tab. 16 aufgeführt. Die IR-Banden von 81 wurden aus dem Gemisch, nach Abzug des Fulvenspektrums, erhalten. Das Spektrum von 84 wurde nach 6-stündiger Isomerisierung mit Trifluoressigsäure in Cyclohexan und möglichst vollständigem Entfernen des Lösungsmittels aufgenommen.

Verb.	> 2000	1660 - 1500	1300 - 1100	< 1100 cm ⁻¹
<u>81</u>	3050 (w)	1605 (s)	1232 (s)	
<u>84</u>	3040 (w) 2930 (s) 2860 (m)	1601 (s)	1231 (s) 1210 (m) 1165 (m)	898 (m) 765 (m) 665 (m) 630 (m)

Tab. 16 : IR-Daten (Film) der 1,2,3,4-Tetrachlor-5-vinylcyclopentadiene 81 und 84

Charakteristisch sind die starken Banden bei 1600 und 1230 cm⁻¹, die dem Doppelbindungssystem bzw. den C-C -Einfachbindungen des Cyclopentadienringes zuzuschreiben sind. Selbst die olefinische C-H -Valenzschwingung oberhalb 3000 cm⁻¹ ist eindeutig zu identifizieren. Im Gegensatz zu den Fulvenen absorbieren die Isomeren bei 1550 cm⁻¹ kaum (s. Abb. 18).

Die UV-Spektren der Isomeren 81 und 84 wurden in Cyclohexan aufgenommen. Der Kurvenverlauf des im Gemisch mit 81 noch vorhandenen 1,2,3,4-Tetrachlor-

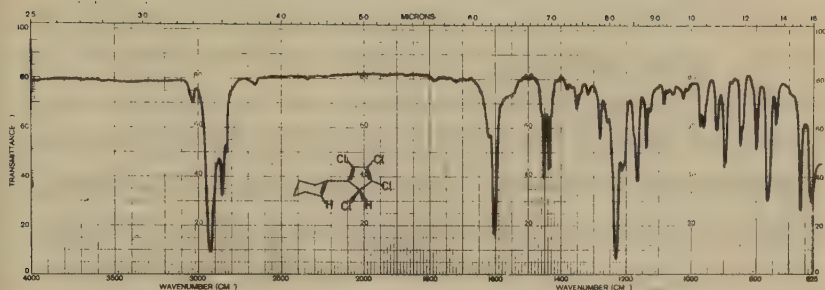


Abb. 18 : IR-Spektrum (Film) des 1,2,3,4-Tetrachlor-
5-(1-cyclohexen-1-yl)-2,4-cyclopentadiens (84)

5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadiens(28) wurde ungefähr abgezogen, um das Maximum zu bestimmen (λ_{max} : 343 nm). 84 zeigt eine schwächere langwellige (λ_{max} : 335 nm, $\lg \epsilon$: 3,61) und eine stärkere kurzwellige Bande (λ_{max} : 223 nm, $\lg \epsilon$: 3,94). Beide sind gegenüber den Banden des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadiens (29) (s. S. 19) um ca. 70 nm zum Kurzwelligen hin verschoben. Auch Hine und Knight ^{77,78}) fanden für das Isomerengemisch der Isopropenylcyclopentadiene zwei Banden mit einer hypsochromen Verschiebung von 60 nm gegenüber dem Dimethylfulven.

7.4. Versuche zur Bestimmung der CH -Acidität

7.4.1. Potentiometrisch

pK_s -Bestimmungen durch potentiometrische Titration sind in wässrigem Alkohol nach Binder ⁷⁹⁾ mit der Glaselektrode möglich. Man verwendet dabei eine Meßkette ohne Überführung und eine Silber/Silberchlorid Elektrode als Bezugsselektrode. So sind Messungen auch noch in 80-proz. Isopropanol möglich.

1,2,3,4-Tetrachlor-6-isopropylfulven (23) isomerisiert nicht und ist recht gut in polaren Lösungsmitteln löslich. Zusätzliche Isomere stören also die Meßergebnisse nicht. Eine pK_s -Bestimmung sollte darum möglich sein. Leider war das nicht der Fall, da eine Reaktion des Silberchlorids mit dem gebildeten Anion die Bezugsselektrode zerstörte. Vermutlich tritt eine Komplexbildung ein, wie sie auch für nicht chlorierte Fulvene bekannt ist ⁸⁰⁾.

7.4.2. UV-spektroskopisch

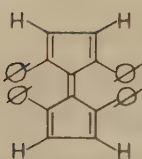
Als zweite relativ einfache Methode blieb die UV-Spektroskopie übrig. Die Versuche führte ich mit dem 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (28) durch, weil sich das zugehörige Anion als stabilstes der synthetisierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene erwies. Wie die Diskussion der Tetrachlorvinylcyclopentadiene bereits ausführlich gezeigt hat (vgl. 7.1. und 7.2.), liegt im Alkalischen hauptsächlich

das Isomer 81 neben dem Fulven vor. Es besteht also kein ausschließliches Gleichgewicht zwischen 1,2,3,4-Tetrachlorfulven und dem zugehörigen Anion.

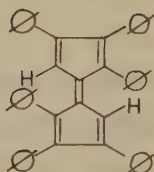
Als Lösungsmittel war wässriges Methanol geeignet, da darin Pufferlösungen mit definiertem pH beschrieben sind ^{81,82,83}). Das UV-Spektrum des Anions habe ich in 1 N Natriummethylatlösung unter Stickstoff aufgenommen. Es zeigt nur ein Maximum bei $\lambda_{\max}$: 286,5 nm ($\lg \epsilon$: $\approx 4,1$), dessen Extinktion durch Zersetzungsreaktionen in 30 Minuten um etwa 30% abnimmt. Eine quantitative Auswertung der Maxima des Gemisches aus dem Fulven 28 ($\lambda_{\max}$: 292 nm), dem Vinylcyclopentadien 81 ($\lambda_{\max}$: 343 nm) und dem gemeinsamen Anion war aber nicht möglich, da sich die Banden zu sehr überlappen.

8. Dechlorierung von 42 zum Fulvalensystem

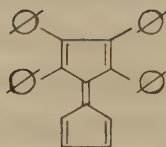
Pentafulvalene sind Moleküle, in denen zwei Cyclopentadienringe über eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Der unsubstituierte Grundkörper neigt zur schnellen Dimerisierung und konnte bisher in Substanz nicht isoliert werden ^{84,85}). Ersetzt man den Wasserstoff teilweise durch Phenylreste oder Halogen, wird das Fulvalensystem stabilisiert. So sind die Fulvalene 89 ⁸⁶), 90 ⁸⁷), 91 ^{88,89}), das Octachlorfulvalen 92 ^{90,91}) und das Octabromfulvalen 93 ^{92,93}) isoliert worden. Dabei zeichnet sich 92 gegenüber den anderen Fulvalenen durch eine bemerkenswerte Stabilität aus. Die Röntgenstrukturanalyse des Octachlorfulvalens ⁹⁴) zeigt, daß dessen



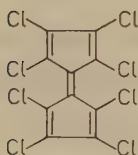
89



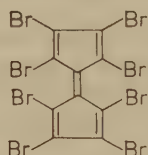
90



91



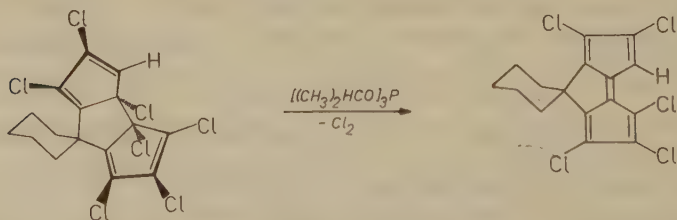
92



93

Fulvalensystem nicht planar gebaut ist, sondern beide Cyclopentadienringe um etwa 41° gegeneinander an der intercyclischen Doppelbindung verdreht sind.

Betrachtet man die Strukturformel der Substanz 42, so sieht man, daß hier ein Fulvalensystem vorgebildet ist. Durch Dechlorierung von 42 mit Triisopropylphosphit in Anlehnung an



42

94

Lit.^{90,95)} läßt sich das verbrückte Fulvalen 94 gewinnen, welches wie 92 sehr stabil ist.

Die Struktur von 94 ist einerseits durch die Synthese, andererseits durch die ^1H NMR-, IR-, UV- und MS-Spektren sowie durch die Elementaranalyse abgesichert. Besonders aussagekräftig ist das Massenspektrum mit dem Molekülpeak bei m/e 378 und der Isotopenverteilung für 5 Chloratome (s. Abb. 19). Aus Verbindung 42 wurden also nur 2 Chloratome abgespalten. Vergleicht man die Massenspektren von 42 (s. Abb. 5, S. 25) und 94, so sieht man, daß auch in 42 der Peak eines Bruch-

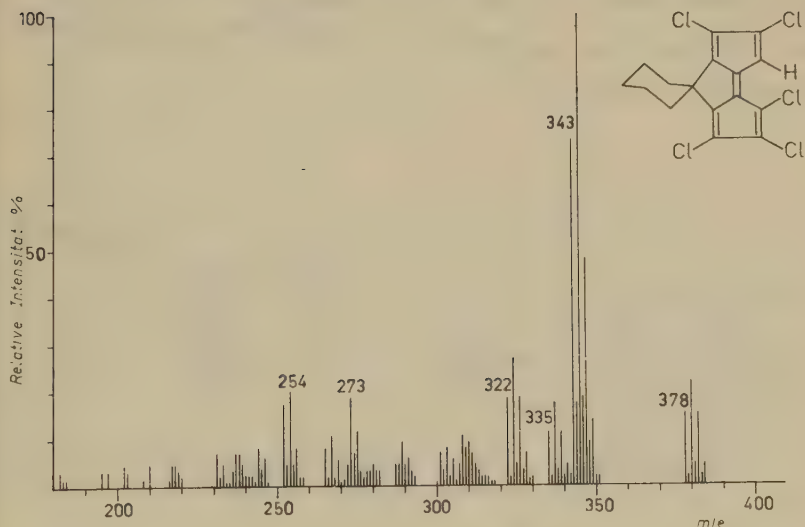


Abb. 19 : Massenspektrum von 94

stückes mit der Masse m/e 378 und der Isotopenverteilung für 5 Chloratome erscheint und beide MS-Spektren bei Massen

< m/e 347 identisch sind. Daher wird das Fulvalen 94 auch unter den Bedingungen des Massenspektrometers aus 42 gebildet werden. Charakteristisch ist ebenfalls das UV-Spektrum (Cyclohexan), das eine Bande bei $\lambda_{\max}$: 351 nm ($\lg \epsilon$: 4,61) und $\lambda_{\max}$: 515 nm ($\lg \epsilon$: 2,64) zeigt. Das Octachlorfulvalen ^{92,93} besitzt Maxima bei 390 nm ($\lg \epsilon$: 4,61) und 610 nm ($\lg \epsilon$: 2,40), das Tetraphenylfulvalen 91 bei 357 nm ($\lg \epsilon$: 4,3) und 480 nm ($\lg \epsilon$: 2,65). Allen drei Fulvalenen ist also ein starkes kurzwelliges und ein schwaches langwelliges Maximum gemeinsam.

Im Vergleich zum Octachlorfulvalen ist im IR-Spektrum von 94 die erste Bande im Doppelbindungsbereich von 1540 cm^{-1} nach 1618 cm^{-1} und die zweite von 1525 cm^{-1} nach 1588 cm^{-1} verschoben (s. Abb. 20).

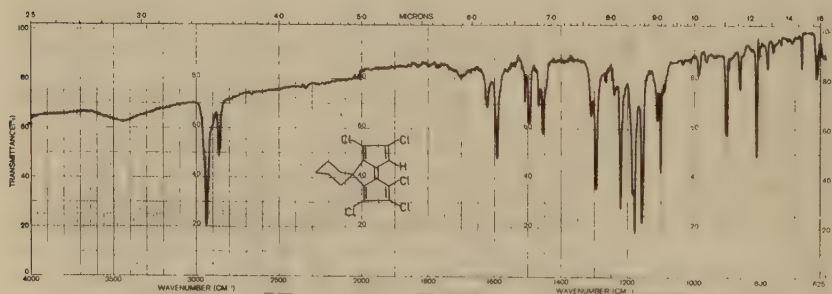


Abb. 20 : IR-Spektrum (KBr) von 94

Ordnet man, analog zu den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvalenen, diese Banden dem π -System zu, insbesondere die erste Absorption der

intercyclischen Doppelbindung, so ist diese Änderung der Wellenzahlen im Infrarot verständlich. Da die sterische Hinderung in 94 geringer ist als im Octachlorfulvalen und das System durch die Verbrückung in die Ebene gezwungen wird, ist eine Festigung der intercyclischen Bindung durch die bessere Konjugation, ähnlich wie in den 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen, anzunehmen. Es tritt also in 94 gegenüber dem Octachlorfulvalen eine Verschiebung der IR-Wellenzahlen zu größerer Energie auf. Im ^1H NMR-Spektrum ist wie in 42 ein olefinisches Proton neben den Cyclohexanprotonen zu sehen. Es sind daher alle spektroskopischen Daten mit der verbrückten Fulvalenstruktur 94 in Einklang.

9. Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit wird die gezielte Synthese von 6-Alkyl-1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Azomethinen beschrieben. Dabei reagiert nur die Iminoform und nicht die unter Umständen im Gleichgewicht vorliegende Enaminform. Eine Synthese ist auch aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Iminiumsalzen von Aldehyden möglich. Nach der Diskussion der $^1\text{HNMR}$ -, IR- und UV-Spektren werden die Isolierung des Zwischenproduktes 21 und einiger Kondensationsprodukte aus 2 Molekeln 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und 1 Molekel Azomethin beschrieben. Der Strukturbeweis wird durch $^1\text{HNMR}$ -, $^{13}\text{CNMR}$ -, IR-, UV- und MS-Spektren geführt. Im Falle der Substanz 38 ließ er sich durch eine Röntgenstrukturanalyse ergänzen. Durch Tieftemperatur- $^1\text{HNMR}$ -Spektroskopie wurde für 38 die Inversionsbarriere des Cyclohexanringes bestimmt. Das Kapitel schließt mit einem Vorschlag für den Ablauf der Gesamtreaktion.

Es folgt die Synthese von 6-monoheterosubstituierten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvenen aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Carbonimidsäurederivaten. Auffallend ist, daß Salze der Formimidsäureester je nach pH sowohl Oxy- und Thiofulvene als auch Aminofulvene liefern. Leicht gelingt die nucleophile Substitution am C-6 des Fulvens 52. Dadurch ist auch das einfache 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulven 53 zugänglich, welches seinerseits wieder leicht am Stickstoff acylierbar ist. Die $^1\text{HNMR}$ -, IR- und UV-Spektren und besonders die $^{13}\text{CNMR}$ -Daten deuten auf eine Zunahme der π -Elektronendichte im 5-Ring des 1,2,3,4-Tetrachlorfulvens bei stärkeren Elek-

tronendonatoren am C-6 hin. Die thermische Stabilität nimmt entgegen dem Verhalten der chlorfreien Fulvene mit steigender π -Elektronendichte ab.

6,6-Diheterosubstituierte 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene werden analog synthetisiert und zeigen ähnliche Reaktionen und Eigenschaften. Bei gehinderter Rotation um die $=C-N$ -Bindung ist durch den ASIS - Effekt eine Zuordnung beider Methylsignale der Dimethylaminogruppe möglich.

Durch Vergleich der IR- und UV-Daten aller bekannten 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene wird anschließend der Nachweis einer Verdrillung an der semicyclischen Doppelbindung des Fulvensystems geführt. Dabei ist bemerkenswert, daß gute Konjugation eine $C=C$ -Doppelbindung auch festigen kann. Der im Vergleich mit Amiden und den chlorfreien Fulvenen ungewöhnliche Substituenteneinfluß auf die Rotationsbarrieren um die $=C-N$ -Bindung in 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen wird auf dieser Basis diskutiert. In den acylierten 6-Amino-1,2,3,4-tetrachlorfulvenen 59 und 60 erfolgt die beobachtete Rotation vermutlich um die $CO-N$ -Bindung.

Dann wird die säure- und basekatalysierte Isomerisierung der Fulvene 26, 28 und 29 zu den Tetrachlorvinylcyclopentadienen 81 - 86 und 88 beschrieben und das entstehende Isomere ngemisch 1H NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei ergibt sich für 28 und 29 eindeutig, daß alle drei möglichen Ringpositionen protoniert werden. Eine Zuordnung der Isomerensignale der 5-Ring-Protonen wird am Fulven 29 versucht.

Eine pK_s -Bestimmung wird durch Zersetzungsreaktionen und Bandenüberlappung im UV verhindert.

Zum Schluß wird die Dechlorierung von 42 zum verbrückten Fulvalen 94 beschrieben und die Struktur durch spektroskopische Daten belegt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Linström-Gerät bestimmt; die Temperaturangaben sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Autoanalyser der Fa. Hewlett-Packard, dem CH -Gerät nach Dr. Salzer und zum geringen Teil von der Fa. Beetz in Kronach durchgeführt. Die Halogenbestimmungen erfolgten nach der Methode von Schöniger (verschiedene Variationen). Dabei ist die Verbrennung offensichtlich nicht immer vollständig, da häufiger streuende Werte bis 3% unter dem theoretischen Wert, aber sehr selten höhere Prozentzahlen gefunden wurden.

Die IR-Spektren wurden am PE 257 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren am Atlas CH-4 und am Varian MAT 111 bei 70 eV aufgenommen. Die UV-Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Nr. 124-0032 der Fa. Hitachi und am PMQ II der Fa. Zeiss durchgeführt. Dabei wurden p.A. Chemikalien der Fa. Merck verwendet.

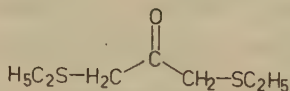
Die Aufnahme der ^1H NMR-Spektren erfolgte am T-60 und A-60-A, die der ^{13}C NMR-Spektren am CFT-20 der Fa. Varian mit TMS ($\delta = 0,00$ ppm) als innerem Standard. Für die Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde das A-60-A benutzt. Die Temperaturen wurden durch den Linienabstand von Methanol oder Äthylenglykol mit den Formeln von Günther ⁹⁶⁾ bzw. Van Geet ⁹⁷⁾ bestimmt. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett und m = Multipltett.

Die Azomethine wurden nach Vorschriften von K.N.Campbell, Sommers und B.K.Campbell ⁹⁸⁾ (Aldehyde) und Norton, Haury,

Davis, Mitchell und Ballard ⁹⁹⁾ (Ketone) synthetisiert. Die Darstellung der Salze der Carbonimidoylchloride erfolgte analog der Vorschrift von Bosshard, Mory, Schmid und Zollinger ¹⁰⁰⁾ mit Phosgen oder Oxalylchlorid aus den Amiden. Das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien wurde aus handelsüblichem Hexachlorcyclopentadien nach der Methode von Roedig und Hörnig ¹⁰¹⁾ gewonnen.

Bei allen Fulvensynthesen aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien sind die Ausbeuten auf eingesetztes Cyclopentadien bezogen. Die Synthese aus Azomethin und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien verläuft daher mit maximal 50% Ausbeute.

1,3-Bis-(äthylthio)-2-propanon



Natriumäthylmercaptid und 1,3-Dichlor-2-propanon werden im Molverhältnis 2:1 in Anlehnung an Lit.¹⁰²⁾ zur Reaktion gebracht. Die Destillation des Rohproduktes ergibt ein klares gelbliches Öl.

Sdp.: 55-57°C / 0,01 Torr

Ausbeute: 65% d.Th.

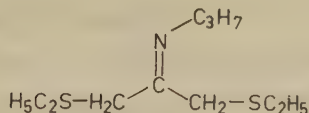
Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_2$ (178,3)

Da die Substanz einen hohen Dampfdruck besitzt, konnte am hiesigen Institut keine Analyse erhalten werden.

¹HNMR (CCl_4): 3,36 (s, CO-CH₂), 2,50 (q, S-CH₂), 1,26 (t, CH₃).

IR (Film): 1705 (s), 1260 (m), 620 (m) cm⁻¹.

N- [1,3-Bis-(äthylthio)-isopropyliden] propylamin



Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an Lit.⁹⁹⁾. Die Destillation ergibt eine gelbliche Flüssigkeit.

Sdp.: 64-72°C / 0,01 Torr

Ausbeute: 70% d.Th.

Analyse: $C_{10}H_{21}NS_2$ (219,4)

Ber.: C 54,80 H 9,59 N 6,39 S 29,25

Gef.: C 54,98 H 8,66 N 5,40 S 30,12

Die Analysensubstanz war mit geringen Mengen Ausgangsketon verunreinigt, die sich nicht abtrennen ließen.

$^1\text{HNMR}$ (CCl_4): Das Spektrum ist nicht analysierbar, da neben dem Azomethin auch das zugehörige Enamin vorliegt. Enamingehalt: etwa 70-80%

IR (Film): 3370 (m), 3030 (w), 1654 (m), 1602 (s),
620 (m) cm^{-1} .

6-Alkyl-1,2,3,4-tetrachlorfulvene

Allgemeine Vorschrift: Weg A

4,08 g (20 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden unter Stickstoff in 30 ml trockenem Toluol gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu wird unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 20 mmol Azomethin in 20 ml trockenem Toluol getropft (Da das Keton die Reaktion nicht stört, kann auch, bei gleichbleibender Ausbeute, das bei der Synthese der Azomethine anfallende Gemisch aus Keton und Azomethin in der entsprechenden Menge eingesetzt werden. Das zur Azomethindarstellung verwendete Amin muß allerdings vollständig entfernt werden). Man läßt 4 Stunden rühren und neutralisiert mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff in Äther (bei gutem Rühren kann auch wässrige konz. Salzsäure verwendet werden). Man erwärmt auf Raumtemperatur, schüttelt mit angesäuertem Wasser und

mehrere Male mit reinem Wasser aus und zieht das Lösungsmittel ab. Der größte Teil des noch vorhandenen Tetrachlorcyclopentadiens wird bei 40°C an der Ölpumpe absublimiert. Die weitere Reinigung ist bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

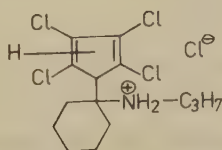
So werden 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 und 30 hergestellt.

Weg B

2,04 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden in 20 ml trockenem THF gelöst und 10 mmol des Iminiumperchlorates (Darstellung nach Leonard und Paukstelis ¹⁰³) oder Iminiumchlorides (Synthese nach Böhme und Hartke ¹⁰⁴) zugegeben. Dann wird die bei den einzelnen Verbindungen angegebene Zeit bei entsprechender Temperatur gerührt, in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen.

So werden 23, 24 und 25 synthetisiert.

N- [1-(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadienyl)cyclohexyl] -
propylamin-hydrochlorid (21)



Die Synthese erfolgt analog Weg A; aber es werden 1,36 g

(9,8 mmol) N-Cyclohexyliden-propylamin verwendet. Nach dem Neutralisieren wird auf -20°C erwärmt und das ausgefallene Salz 21 sofort abgenutscht. Das reine Ammoniumsalz erhält man durch Umfällen aus trockenem, äthanolfreiem Chloroform mit Petroläther in Form gelblicher Kristalle.

Schmp.: $>85^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 2,1 g (56% d.Th.)

Analyse: $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}] \text{Cl}$ (379,6)

Ber.: C 44,29 H 5,31 Cl 46,69 N 3,68

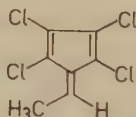
Gef.: C 43,82 H 5,25 Cl 47,11 N 3,71

$^1\text{HNMR}$ (CF_3COOH): 8,0 - 6,2 (breit, NH_2), 5,10 (s, 5-Ring-H),
3,6 - 1,0 (m, Cyclohexan-H und CH_2),
1,05 (t, CH_3).

IR (Paraffin): 3200 - 2300 (s, NH_2), 1615 (s), 1590 (s),
1550 (m), 1478 (m), 1472 (s), 1460 (s),
1380 (m), 1370 (m), 1235 (m), 1200 (s),
763 (s), 691 (m), 635 (m) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan/ CHCl_3 , 24:1): λ_{max} (lg ϵ) = 305 nm (3,49).

5-Äthyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (22)



Die Synthese erfolgt nach Weg A. Das Fulven wird aus dem Rohprodukt bei 80°C und 0,01 Torr absublimiert und vorsichtig aus Methanol umkristallisiert. Man erhält rotorange Nadeln.

Schmp.: 82-4°C

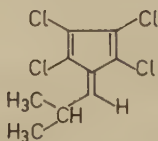
Ausbeute: 0,5 g (11% d.Th.)

Analyse: $C_7H_4Cl_4$ (229,9)

Ber.: C 36,56 H 1,75 Cl 61,67

Gef.: C 36,99 H 1,65 Cl 58,97

1,2,3,4-Tetrachlor-5-isobutyliden-1,3-cyclopentadien (23)



Weg A

Umkristallisieren aus Methanol ergibt rotorange Nadeln.

Ausbeute: 2,3 g (45% d.Th.)

Weg B

Die Reaktionszeit beträgt 10 Stunden in siedendem THF. Nach Absublimieren des überschüssigen 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadiens wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,9 g (35% d.Th.)

Schmp.: 79°C

Analyse: $C_9H_8Cl_4$ (257,9)

Ber.: C 41,90 H 3,12 Cl 54,97

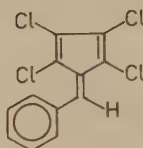
Gef.: C 41,63 H 2,86 Cl 54,56

$^{13}C_{NMR}$ ($CDCl_3$): 152,71 (C-6, $^1J_{C,H}$:153,8), 131,57 (C-5, $^2J_{C,H}$:3,6), 130,31 (C-2), 125,67 (C-3), 120,10 (C-4, $^3J_{C,H}$:8,3), 116,49 (C-1, $^3J_{C,H}$:

11,6), 27,28 (CH, $^1J_{C,H}$:132,6, $^2J_{C,H}$:4,0),
22,46 (CH₃, $^1J_{C,H}$:127,3 Hz).

MS: m/e = 256 (M^+ , Isotopenmuster für Cl₄).

5-Benzyliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (24)



Weg A

Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt violette Nadeln.

Ausbeute: 2,6 g (45% d.Th.)

Weg B

Man läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren und kristallisiert aus n-Hexan um.

Ausbeute: 2,7 g (92% d.Th.)

Schmp.: 84°C Lit.¹³⁾: 81°C

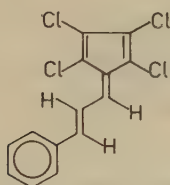
Analyse: C₁₂H₆Cl₄ (292,0)

Ber.: C 49,36 H 2,07 Cl 48,56

Gef.: C 49,19 H 1,90 Cl 47,55

MS: m/e = 290 (M^+ , Isotopenmuster für Cl₄).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-cinnamyliden-1,3-cyclopentadien (25)



Weg A

Der auf -10°C erwärmte, neutralisierte Ansatz wird unmittelbar über eine Nutsche abgesaugt. Das fast quantitativ zurückbleibende Fulven wird mit wenig Petroläther gewaschen und aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält violette Nadeln.
Ausbeute: 3,6 g (58% d.Th.)

Weg B

Man läßt 10 Stunden in siedendem THF reagieren. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Cyclohexan/Benzol (9+1) als Fließmittel. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt das reine Fulven.

Ausbeute: 0,95 g (30% d.Th.)

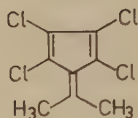
Schmp.: 144°C Lit.¹³⁾: $144-5^{\circ}\text{C}$

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$ (318,0)

Ber.: C 52,87 H 2,53 Cl 44,59

Gef.: C 52,59 H 2,36 Cl 44,42

1,2,3,4-Tetrachlor-5-isopropyliden-1,3-cyclopentadien (26)



Die Darstellung erfolgt nach Weg A. Nach Umkristallisieren aus Petroläther bei -20°C erhält man orange Nadeln.

Schmp.: $152-4^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 1,0 g (20% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$ (244,0)

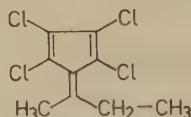
Ber.: C 39,39 H 2,48 Cl 58,13

Gef.: C 39,61 H 2,51 Cl 57,84

^{13}C NMR (CDCl_3): 159,53 (C-6, $^2\text{J}_{\text{C,H}}:6,7$), 129,37 (C-5, $^3\text{J}_{\text{C,H}}:4,8$), 127,66 (C-2,C-3), 117,19 (C-1,C-4), 25,88 (CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C,H}}:128,9$, $^3\text{J}_{\text{C,H}}:4,8$ Hz).

MS: $m/e = 242$ (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

5-But-2'-yliden-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (27)



Das Fulven wird nach Weg A synthetisiert und vorsichtig aus Methanol bei -20°C umkristallisiert. Man erhält orange Nadeln.

Schmp.: 25°C

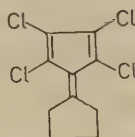
Ausbeute: 0,55 g (10% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_4$ (258,0)

Ber.: C 41,90 H 3,12 Cl 54,97

Gef.: C 41,57 H 3,06 Cl 53,85

1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-1,3-cyclopentadien (28)



Der neutralisierte Ansatz wird wie 25 Weg A behandelt. Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt orange Nadeln.

Schmp.: $161-2^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 2,5 g (46% d.Th.)

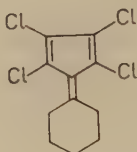
Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$ (270,0)

Ber.: C 44,48 H 2,98 Cl 52,52

Gef.: C 43,92 H 3,01 Cl 52,72

MS: $m/e = 268$ (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-1,3-cyclopentadien (29)



Weg A

Das trockene Rohprodukt wird in 50 ml Petroläther gelöst, in flüssiger Luft eingefroren, auf -30°C erwärmt und die ausgefallene Masse sofort abgenutscht. Umkristallisieren aus Petroläther bei -20°C ergibt ein fast reines Produkt. Zur weiteren Reinigung kann man dieses Fulven bei 90°C und 0,01 Torr im Luftbad destillieren (verlustreich) und erneut umkristallisieren. So erhält man orangrote Kristalle.

Ausbeute: 1,2 g (21% d.Th.)

Weg C

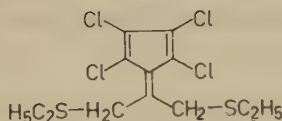
0,38 g (1 mmol) 21 werden in wenig trockenem, äthanolfreiem Chloroform gelöst, mit 5 ml Wasser überschichtet und 1 Minute gut geschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, das Chloroform mit angesäuerter, gesättigter Natriumchloridlösung getrocknet und in 10 ml Cyclohexan gegossen. Diese Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Umkristallisieren aus Petroläther bei -20°C ergibt orangrote Kristalle.

Ausbeute: 0,24 g (85% d.Th.)

Schmp.: $50-1^{\circ}\text{C}$

Analyse: $C_{11}H_{10}Cl_4$ (284,0)
 Ber.: C 46,51 H 3,54 Cl 49,93
 Gef.: C 46,60 H 3,43 Cl 48,68

1,2,3,4-Tetrachlor-5- [1,3-bis-(äthylthio)isopropyliden] -1,3-
cyclopentadien (30)



Das Fulven wird nach Weg A synthetisiert. Die Reinigung erfolgt mit Hilfe der Trockensäulenchromatographie 105,106,107,108) an Kieselgel (Fa. Merck: Kieselgel für die Trockensäulenchromatographie). Der Durchmesser des Nylonschlauches beträgt 3 cm, die Länge etwa 70 cm. Als Fließmittel wird Cyclohexan/Li-groin 1:1 verwendet. Nach dem Zerschneiden der Säule wird die orange Zone mit Methylenchlorid extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingedampft. Danach kristallisiert man aus Petrol-äther um und erhält rote Kristalle.

Schmp.: $90-1^{\circ}C$

Ausbeute: 0,3 g (4% d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{14}Cl_4S_2$ (364,2)
 Ber.: C 39,57 H 3,87 Cl 38,93 S 17,60
 Gef.: C 39,00 H 3,80 Cl 38,87 S 17,84

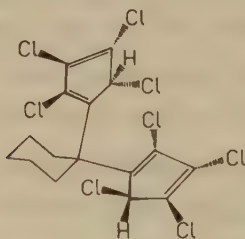
Biskondensationsprodukte aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Azomethinen

Allgemeine Vorschrift: Weg D

2,04 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden unter Stickstoff in 20 ml trockenem THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 5 mmol Azomethin in 10 ml trockenem THF langsam versetzt. Dann wird weiter wie unter Weg A (s. S.112) verfahren.

Nach diesem Verfahren werden 38, 39, 40, 41 und 42 hergestellt.

1,1-Bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)cyclohexan (38)



Der Rohansatz wird in wenig Petroläther gelöst. Langsam kristallisiert 38 aus. Beim Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man gelbliche Quader.

Schmp.: 154°C

Ausbeute: 0,6 g (25% d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{12}Cl_8$ (487,9)

Ber.: C 39,38 H 2,47 Cl 58,13

Gef.: C 39,72 H 2,40 Cl 57,54

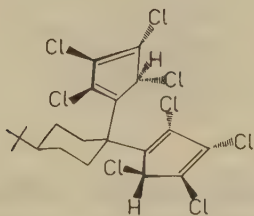
1H NMR (CCl_4): 4,78 (s, 5-Ring-H), 3,0 - 1,5 (Cyclohexan-H).

1H NMR ($CDCl_3$, $-70^\circ C$): 5,06 (s, 5-Ring-H), 4,94 (s, 5-Ring-H).

IR (KBr): 1612 (s), 1560 (m), 1240 (s), 1230 (s),
1175 (s), 765 (s), 755 (s), 630 (m) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max}(lg \epsilon) = 311,5 \text{ nm} (3,7)$.

4-tert-Butyl-1,1-bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)-
cyclohexan (39)



Die Synthese erfolgt nach Weg D. Der Rohansatz wird in wenig Petroläther gelöst. 39 kristallisiert langsam aus und wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbliche Quader.

Schmp.: $173-4^\circ C$ (Zers.)

Ausbeute: 0,65 g (24% d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{20}Cl_8$ (544,0)

Ber.: C 44,15 H 3,70 Cl 52,13

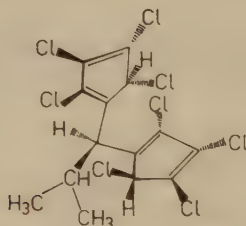
Gef.: C 43,97 H 3,59 Cl 51,52

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): 4,84 (s, 5-Ring-H), 4,72 (s, 5-Ring-H),
3,2 - 0,7 (m, Cyclohexan-H), 0,85 (s, tert-butyl-H).

IR (KBr): 1611 (s), 1565 (w), 1370 (m), 1227 (s),
1180 (m), 765 (s), 749 (m) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (3,65).

2-Methyl-1,1-bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)-
propan (40)



40 wird nach Weg D synthetisiert. Aus dem Rohansatz wird bei 50°C und 0,01 Torr das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und das 1,2,3,4-Tetrachlor-5-isobutyliden-1,3-cyclopentadien (23) absublimiert und der Rückstand an Kieselgel 60 mit Cyclohexan als Fließmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein teilweise kristallines, hochviskoses, undestillierbares Öl zurück, das sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Eine weitere Reinigung des Isomerengemisches gelang nicht.

Ausbeute: 0,6 g (26% d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{10}Cl_8$ (461,9)

Ber.: C 36,40 H 2,18

Gef.: C 36,63 H 2,11

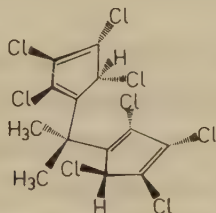
$^1H_{NMR}$ (CCl_4): 4,69, 4,63, 4,50, 4,47 (s, 5-Ring-H, 1:2:1:0,5),
4,0 - 3,0 (m, CH), 1,4 - 0,8 (m, CH_3).

IR (Film): 1610 (m), 1575 (w), 1240 (m), 1195 (m),
790 (s), 765 (s) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max}(lg \epsilon) = 309 \text{ nm} (3,59)$.

MS: $m/e = 458 (M^+, \text{Isotopenmuster für } Cl_8)$.

2,2-Bis-(2,3,4,5-tetrachlor-1,3-cyclopentadienyl)propan (41)



Die Darstellung erfolgt nach Weg D. Der Rohansatz wird in wenig Petroläther gelöst. 41 kristallisiert langsam aus und ergibt gelbliche Nadeln beim Umkristallisieren aus n-Hexan.

Schmp.: 157-8°C

Ausbeute: 0,35 g (14% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_8Cl_8$ (447,8)

Ber.: C 34,87 H 1,80

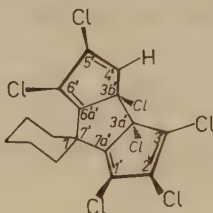
Gef.: C 34,67 H 1,93

$^1H_{NMR}$ (CCl_4): 4,92 (s, 5-Ring-H), 1,78 (s, CH_3).

IR (KBr): 1606 (s), 1577 (m), 1465 (m), 1382 (m), 1361 (m),
1289 (m), 1239 (s), 1217 (m), 1175 (s),
772 (s), 761 (s), 750 (s) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 317 \text{ nm} (3,62)$.

1',2',3',3a',3b',5',6'-Heptachlor-3a',3b'-dihydrospiro [cyclo-
hexan-1,7'-cyclopenta [a] pentalen] (42)



Die nach dem Auskristallisieren von 38 verbleibende Lösung wird durch Trockensäulenchromatographie mit Cyclohexan als Fließmittel gereinigt (vgl. hierzu Reinigung von 30, S. 121). Aus der schwach gelben Zone läßt sich 42 mit Methylenchlorid extrahieren und nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol in Form feiner, gelblicher Nadeln gewinnen.

Schmp.: 154-5°C

Ausbeute: 0,65 g (29% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_7$ (451,4)

Ber.: C 42,57 H 2,45 Cl 54,97

Gef.: C 42,41 H 2,28 Cl 54,72

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): 6,42 (s, 5-Ring-H), 2,6 - 1,3 (m, Cyclohexan-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2): Cyclohexan-C: 23,2, 23,5, 25,3, 32,6,
36,6, 46,6 (C-1)

mittl. 5-Ring-C: 46,6 (C-1), 75,7 (C-3a'), 77,1
(C-3b', $^2J_{C,H}$: 11,7 Hz), 154,2
(C-7a'), 160,7 (C-6a')

laterale 5-Ring-C: 128,3 (C-4', $^1J_{C,H}$: 178,3 Hz),
129,1 (C-5', $^2J_{C,H}$: 6,9 Hz),
127,0, 130,3, 133,7, 133,8.

IR (KBr): 3090 (w), 1627 (s), 1611 (m), 1568 (s),
1560 (s), 1275 (m), 1271 (m), 1218 (s),
1215 (s), 835 (s), 789 (s), 767 (s) cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 280 (3,33), 336 \text{ nm} (3,34)$.

1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und 21

In einer Lösung von 1,0 g (5 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien in 20 ml trockenem THF werden 2,1 g (5,5 mmol) 21 unter Stickstoff suspendiert, auf -40°C abgekühlt und mit einer Suspension von 0,12 g (5 mmol) Natriumhydrid in 10 ml trockenem THF versetzt. Dabei färbt sich die Lösung grün. Nach 30 Minuten bei -40°C wird auf -78°C abgekühlt, 4 Stunden gerührt und weiter wie unter Weg A (s. S. 112) verfahren. Das Rohprodukt zeigt $^1\text{HNMR}$ -spektroskopisch dasselbe Verhältnis der Verbindungen 38:42, wie es bei der Synthese aus 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und N-Cyclohexylidenpropylamin (s. S. 122) gebildet wird. Beide Produkte können, wie bei 38 und 42 beschrieben, isoliert werden.

1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und 29

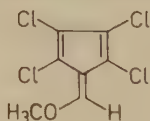
1,0 g (5 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden unter Stickstoff in trockenem THF gelöst und bei -40°C mit 0,7 ml (5 mmol) Triäthylamin in 3 ml trockenem THF versetzt. Nach 20 Minuten Rühren bei -40°C wird auf -78°C abgekühlt, 1,42 g (5 mmol) 29 in 10 ml trockenem THF zugetropft und weiter wie unter Weg A (s. S. 112) verfahren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels sind im Rohprodukt Fulvenisomere und 42 ^1H NMR-spektroskopisch nachweisbar. Löst man das Rohprodukt in wenig Äthanol, so kristallisiert 42 aus.

Reaktion von 38 mit Base

0,49 g (1 mmol) 38 werden in 10 ml trockenem THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 0,14 ml (1 mmol) Triäthylamin in 10 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz färbt sich dunkelrot und wird wie unter Weg A (s. S. 112) behandelt. ^1H NMR-spektroskopisch ist nur Ausgangsprodukt im Rohansatz nachweisbar.

1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxymethylen-1,3-cyclopentadien (49)

(Weg E)



4,08 g (20 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden unter Stickstoff in 20 ml trockenem THF gelöst, auf -40°C abgekühlt und mit 2,4 g (20 mmol) N,N-Dimethylamino-dimethoxymethan in 5 ml trockenem THF versetzt. Man kühlt auf -60°C ab und läßt 6 Stunden rühren. Danach wird mit ätherischer Salzsäure neutralisiert, erwärmt, in Wasser gegossen, mit Petroläther extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Das überschüssige 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien wird bei 40°C und 0,01 Torr absublimiert und der Rückstand an Kieselgel 60 mit Cyclohexan als Fließmittel chromatographiert. Aus der gelben Zone wird 49 gewonnen und, nach dem Abziehen des Lösungsmittels, aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbe Nadeln.

Schmp.: $124-5^{\circ}\text{C}$

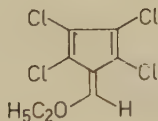
Ausbeute: 0,25 g (5% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$ (245,9)

Ber.: C 34,18 H 1,63 Cl 57,66

Gef.: C 33,96 H 1,41 Cl 57,38

5-Äthoxymethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (50)



Weg F

1,38 g (10 mmol) N-(Chlormethylen)-N,N-dimethylammoniumchlorid ¹⁰⁰⁾ werden in 25 ml trockenem Äther suspendiert und

unter Rühren bei 0°C mit 0,46 g (10 mmol) wasserfreiem Äthanol versetzt. Man läßt 1 Stunde bei gutem Rühren reagieren, gibt 0,81 g (9,9 mmol) Natriumacetat, 1,0 g (5 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und 1 ml wasserfreies DMSO hinzu und kocht 10 Stunden unter Rühren am Rückfluß. Dann wird der Äther abgegossen, der Rückstand zweimal mit Petroläther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, aus dem Rückstand überschüssiges 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien bei 40°C und 0,01 Torr absublimiert und das zurückbleibende Fulven aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält orange Nadeln.

Ausbeute: 0,9 g (69% d.Th.)

Weg L

Aus dem Rohprodukt, das bei der Darstellung von 59 (s. S. 139) anfällt, kann 50 durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Cyclohexan/Benzol (10+1) isoliert werden. Die erste orange Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,18 g (7% d.Th.)

Schmp.: 73-4°C

Analyse: $C_8H_6Cl_4O$ (260,0)

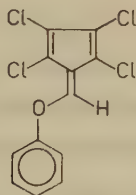
Ber.: C 36,96 H 2,33 Cl 54,55

Gef.: C 36,78 H 2,19 Cl 54,26

$^{13}C_{NMR}$ ($CDCl_3$): 157,18 (C-6, $^1J_{C,H}$: 178,4, $^3J_{C,H}$: 4,6),
124,86 (C-2), 121,29 (C-3), 116,60 (C-4,
 $^3J_{C,H}$: 4,7), 115,43 (C-5, $^2J_{C,H}$: 7,8),

113,53 (C-1, $^3J_{C,H}$: 7,6), 73,73 (CH₂,
 $^1J_{C,H}$: 146,8, $^2J_{C,H}$: 4,4, $^3J_{C,H}$: 6,3),
 15,29 (CH₃, $^1J_{C,H}$: 127,8 Hz).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-phenoxy-methylen-1,3-cyclopentadien (51)



51 wird mit 0,94 g (10 mmol) Phenol wie 50 unter Weg F synthetisiert. Umkristallisieren aus n-Hexan liefert orange Kristalle.

Schmp.: 119°C

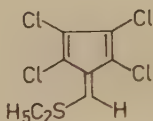
Ausbeute: 1,0 g (66% d.Th.)

Analyse: C₁₂H₆Cl₄O (308,0)

Ber.: C 46,80 H 1,96 Cl 46,04

Gef.: C 46,91 H 1,82 Cl 44,23

5-Äthylthiomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (52)



52 wird analog Verbindung 50 unter Weg F, aber mit 0,62 g (10 mmol) Äthanthiol dargestellt. Umkristallisieren aus Petroläther ergibt rote Kristalle.

Schmp.: 44-5°C

Ausbeute: 1,15 g (83% d.Th.)

Analyse: C₈H₆Cl₄S (276,0)

Ber.: C 34,81 H 2,19 Cl 51,37 S 11,62

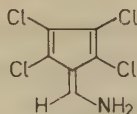
Gef.: C 34,86 H 2,14 Cl 50,61 S 11,62

¹³CNMR (CDCl₃): 147,78 (C-6, ¹J_{C,H}: 168,9, ³J_{C,H}: 5,5),
127,95 (C-5), 126,53 (C-2), 122,73 (C-3),
115,79 (C-4, ³J_{C,H}: 7,6), 114,87 (C-1,
³J_{C,H}: 10,5), 31,53 (CH₂, ¹J_{C,H}: 141,0,
²J_{C,H}: 4,5, ³J_{C,H}: 6,0), 15,08 (CH₃,
¹J_{C,H}: 128,0, ²J_{C,H}: 2,8 Hz).

MS: m/e = 274 (M⁺, Isotopenmuster für Cl₄).

5-Aminomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien

(53) (Weg G)



100 mg (0,36 mmol) 5-Äthylthiomethylen-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien (52) werden in 5 ml trockenem Methanol gelöst und mit einer Lösung von Ammoniak in Methanol im Überschuß versetzt. Man schüttelt kurz durch bis die rote Farbe verschwunden ist (ca. 30 sec), gießt in angesäuertes Wasser und nutsch das ausgefallene Fulven sofort ab. Das Rohfulven wird getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Es bilden sich hellgelbe Nadeln.

Schmp.: 120°C (Zers.)

Ausbeute: 65 mg (78% d.Th.)

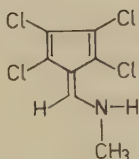
Analyse: $C_6H_3Cl_4N$ (230,9)

Ber.: C 31,21 H 1,30 Cl 61,61 N 6,06

Gef.: C 31,07 H 1,17 Cl 59,94 N 5,76

MS: m/e = 229 (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N-methyl-aminomethylen)-1,3-cyclopentadien (54)



Weg G

54 wird wie 53 synthetisiert (s. S. 133). Man verwendet aber einen Überschuß wässriger 40-proz. Methylaminlösung. Umkristallisieren aus Petroläther ergibt hellgelbe Nadeln.
Ausbeute: 90 mg (100% d.Th.)

Weg H

200 mg (0,73 mmol) 59 werden in wasserfreiem Methanol gelöst und vorsichtig unter Kühlen mit konz. Schwefelsäure versetzt. Man schüttelt bis die orange Farbe verschwunden ist (ca. 5 min), gießt in Wasser, schüttelt mit Äther aus, trocknet und zieht das Lösungsmittel ab. Umkristallisieren aus Petroläther ergibt das reine Fulven.
Ausbeute: 110 mg (61% d.Th.)

Weg L

54 fällt auch bei der Darstellung von 59 (s. S. 139) an, wurde aber nur ¹HNMR-spektroskopisch nachgewiesen.
Ausbeute: ca. 5% d.Th.

Schmp.: 110°C (Zers.)

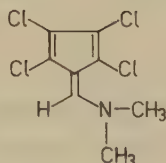
Analyse: $C_7H_5Cl_4N$ (244,9)

Ber.: C 34,32 H 2,05 Cl 57,90 N 5,71

Gef.: C 34,17 H 2,08 Cl 55,56 N 5,53

MS: m/e = 243 (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N-dimethyl-aminomethylen)-1,3-cyclopentadien (55)



Weg E

Bei der Synthese von 49 (s. S. 128) entsteht 55 in gleicher Menge. 55 wurde im Rohprodukt allerdings nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Ausbeute: ca. 5% d.Th.

Weg G

55 wird analog 53 (s. S. 133) synthetisiert, wobei man wässrige 40-proz. Dimethylaminlösung im Überschuß verwendet. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man hellgelbe Nadeln.

Ausbeute: 70 mg (75% d.Th.)

Weg I

Es wird wie bei der Darstellung der Verbindung 51 verfahren (s. S. 131), aber anstatt Natriumacetat werden 1,06 g Natriumcarbonat verwendet. Das Fulven kristallisiert sehr unrein aus

dem Rohansatz mit Petroläther aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther führt zu hellgelben Nadeln.

Ausbeute: 0,15 g (11% d.Th.)

Weg K

55 wird analog Verbindung 56 synthetisiert (s.u.). Dabei dient Dimethylformamid als Lösungsmittel. Die Reaktionszeit beträgt 1 Stunde und die Reaktionstemperatur -18°C . Die organische Phase wird nach dem Waschen mit Wasser eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 0,16 g (6% d.Th.)

Schmp.: $126-30^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Lit.¹⁸⁾: $128-30^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

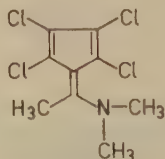
Analyse: $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$ (259,0)

Ber.: C 37,10 H 2,72 Cl 54,76 N 5,41

Gef.: C 37,15 H 2,72 Cl 53,82 N 5,25

MS: $m/e = 257$ (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(1-N,N-dimethylamino-äth-1-yliden)-1,3-cyclopentadien (56) (Weg K)



2,04 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und

1,7 g (11 mmol) Phosphoroxxytrichlorid werden bei -18°C gleichzeitig in 10 ml trockenem N,N-Dimethylacetamid gelöst. Man läßt 1,5 Stunden bei -18°C rühren, gießt auf Eis und schüttelt mit Tetrachlorkohlenstoff aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, bis auf 10 ml eingengt, das Fulven mit 20 ml Petroläther ausgefällt und abgenutscht. Umkristallisieren aus Petroläther liefert gelb-grünliche zersetzliche Kristalle.

Schmp.: $134-6^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 1,90 g (70% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}$ (273,0)

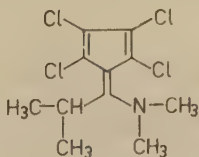
Ber.: C 39,60 H 3,32 Cl 51,95 N 5,13

Gef.: C 38,82 H 3,34 Cl 50,97 N 5,11

MS: $m/e = 271$ (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(1-N,N-dimethylamino-isobut-1-yliden)-

1,3-cyclopentadien (57)



Die Synthese von 57 erfolgt analog 56 nach Weg K (s. S. 136). N,N-Dimethylisobutyramid dient als Lösungsmittel. Bei einer Reaktionstemperatur von 20°C beträgt die Reaktionszeit 6 Stunden. Man schüttelt mit einer Mischung Äther/Petroläther 1:1 aus, engt auf 15 ml ein, stellt 15 Minuten in Eis und

gießt vom ausgefallenen, grünlichen, zähen Öl ab. Aus der Petrolätherlösung kristallisiert das Fulven langsam aus. Umkristallisieren aus Petroläther führt zu gelborangen Kristallen.

Schmp.: 115°C

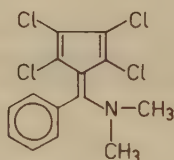
Ausbeute: 0,9 g (30% d.Th.)

Analyse: $C_{11}H_{13}Cl_4N$ (301,0)

Ber.: C 43,89 H 4,35 Cl 47,10 N 4,65

Gef.: C 43,81 H 4,37 Cl 45,54 N 4,27

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(α -N,N-dimethylamino-benzyliden)-1,3-cyclopentadien (58)



58 wird wie 56 nach Weg K (s. S. 136), aber mit N,N-Dimethylbenzamid als Lösungsmittel bei 20°C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden hergestellt. Umkristallisieren aus Äther/Petroläther 1:1 ergibt violette Kristalle.

Schmp.: > 164°C (Zers.)

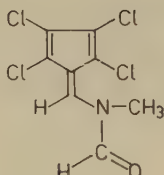
Ausbeute: 2,6 g (78% d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{11}Cl_4N$ (335,1)

Ber.: C 50,19 H 3,31 Cl 42,32 N 4,18

Gef.: C 50,46 H 3,31 Cl 41,63 N 3,69

N-Methyl-N- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)-methyl] formamid (59) (Weg L)



2,04 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien werden mit 2,5 g (20 mmol) N-(Äthoxymethylen)-methylanmoniumchlorid ^{47,109)} wie unter Weg F (s. S. 129) umgesetzt. Dabei erübrigt sich der Zusatz von Natriumacetat. Aus dem Rohprodukt kristallisieren 54 (s. S. 134) und 59 aus. 59 wird durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol/Methylenchlorid 1:1 als Fließmittel abgetrennt. Die orange Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält orange Kristalle. Zusätzlich läßt sich aus dem Rohprodukt 50 isolieren (s.S.130).
Schmp.: 84-5°C

Ausbeute: 0,4 g (15% d.Th.)

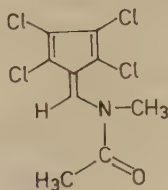
Analyse: C₈H₅Cl₄NO (272,9)

Ber.: C 35,20 H 1,84 Cl 51,95 N 5,13

Gef.: C 35,28 H 1,18 Cl 51,40 N 4,99

MS: m/e = 271 (M⁺, Isotopenmuster für Cl₄).

N-Methyl-N- [(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)-methyl] acetamid (60)



250 mg (1 mmol) 54 und 120 mg (1,5 mmol) Acetylchlorid werden in 15 ml trockenem Äther gelöst und langsam mit 150 mg (1,5 mmol) Triäthylamin in 5 ml trockenem Äther bei 10°C versetzt. Man läßt 6 Stunden bei 10°C rühren, gießt in Eiswasser, schüttelt mit Petroläther aus und engt bis fast zur Trockene ein. 60 fällt langsam aus. Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff liefert orange Kristalle.

Schmp.: 103-4°C

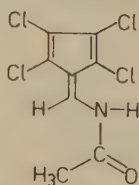
Ausbeute: 90 mg (31% d.Th.)

Analyse: $C_9H_7Cl_4NO$ (286,9)

Ber.: C 37,67 H 2,46 Cl 49,42 N 4,88

Gef.: C 37,44 H 2,36 Cl 49,41 N 4,94

N- [(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl] -acetamid (61)



230 mg (1 mmol) 53 und 400 mg (5 mmol) Acetylchlorid werden in 20 ml trockenem Äther gelöst und langsam mit 500 mg (5 mmol) Triäthylamin in 5 ml trockenem Äther bei 0°C versetzt. Man läßt 3 Stunden rühren, gießt in Wasser, extrahiert mit Petroläther und engt ein. Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Hexan führt zu orangenen Kristallen.

Schmp.: 130-1°C

Ausbeute: 215 mg (79% d.Th.)

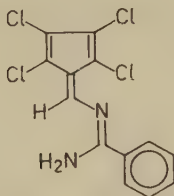
Analyse: $C_8H_5Cl_4NO$ (272,9)

Ber.: C 35,20 H 1,85 Cl 51,96 N 5,13

Gef.: C 35,24 H 1,70 Cl 51,42 N 4,86

$^{13}C_{NMR}$ ($CDCl_3$): 131,67 (C-6, $^1J_{C,H}$: 175,6, $^2J_{C,H}$: 1,9),
126,53 (C-2), 122,51 (C-3), 118,86 (C-4),
 $^3J_{C,H}$: 6,4), 114,33 (C-5), 111,50 (C-1,
 $^3J_{C,H}$: 9,6), 167,44 (C=O), 23,60 (CH_3 ,
 $^1J_{C,H}$: 129,3 Hz).

N- [(2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)methyl] -
benzamidin (62)



280 mg (1 mmol) 52 und 370 mg (2 mmol) Benzamidin werden

in je 5 ml trockenem DMSO gelöst und anschließend gemischt. Man schüttelt 5 Minuten, gießt in angesäuertes Wasser und extrahiert mit Äther. Nach dem Trocknen der organischen Phase engt man auf 3 ml ein und läßt während 30 Minuten kristallisieren. Es fällt analysenreines 62 in Form braunroter Kristalle aus. Eine weitere Reinigung ist nicht möglich.

Schmp.: $> 120^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 70 mg (21% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$ (334,0)

Ber.: C 46,75 H 2,41 Cl 42,45 N 8,39

Gef.: C 46,73 H 2,46 Cl 39,97 N 7,90

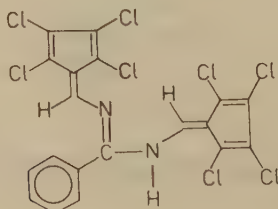
$^1\text{HNMR}$ (CDCl_3): 8,2 (s, Fulven-H), 7,55 (m, Phenyl-H).

IR (KBr): 3450 (w), 3430 (w), 3340 (w), 1670 (s),
1628 (s), 1595 (m), 1558 (m), 1525 (s),
1498 (s), 1428 (m), 1278 (s), 1265 (s),
1256 (s), 1206 (m), 1105 (m), 1070 (m),
705 (m) cm^{-1} .

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (3,85), 397 nm (4,40).

MS: $m/e = 332$ (M^+ , Isotopenmuster für Cl_4).

N,N'-Bis-[(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)-methyl] benzamidin (62)



550 mg (2 mmol) 52 und 120 mg (1 mmol) Benzamidin werden in je 5 ml trockenem DMSO gelöst und anschließend gemischt. Man erhitzt im offenen Gefäß auf 50°C bis der Geruch nach Mercaptan verschwunden ist (ca. 30 min), gießt dann in angesäuertes Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet die organische Phase und engt auf 10 ml ein. Langsam kristallisiert 63 aus. Die violetten Kristalle werden aus Äther/Petroläther 1+1 umkristallisiert.

Schmp.: $> 210^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Ausbeute: 70 mg (13% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{N}_2$ (547,9)

Ber.: C 41,65 H 1,47 Cl 51,76 N 5,11

Gef.: C 41,62 H 1,52 Cl 46,74 N 5,18

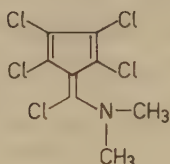
^1HMR : Die Substanz ist nicht hinreichend löslich.

IR (KBr): 3380 (w), 1647 (s), 1579 (s), 1560 (s), 1490 (m),
1470 (s), 1255 (s), 1235 (s), 1218 (s),
1068 (s) cm^{-1} .

UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 319 (4,30), 436 \text{ nm} (4,43)$.

MS: $m/e = 544 (\text{M}^+, \text{Isotopenmuster für } \text{Cl}_8)$.

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(chlor-N,N-dimethylamino-methylen)-1,3-cyclopentadien (68)



2,4 g (15 mmol) N-(Dichlormethylen)-N,N-dimethylammoniumchlorid 110) werden in 30 ml trockenem THF zum Sieden erhitzt und dann während 30 Minuten 2,04 g (10 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien in 10 ml trockenem THF zuge tropft. Nach weiteren 10 Minuten wird die rotbraune Lösung in Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel 60 zuerst mit Cyclohexan (zur Entfernung überschüssigen 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadiens) und anschließend mit Cyclohexan/Benzol 6+4 als Fließmittel führt zum reinen Fulven. Man fängt die rotbraune Zone auf, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther um. Man erhält rotbraune Kristalle.

Schmp.: 83-4°C

Ausbeute: 0,9 g (31% d.Th.)

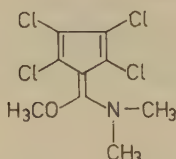
Analyse: C₈H₆Cl₅N (293,4)

Ber.: C 32,74 H 2,04 Cl 60,42 N 4,77

Gef.: C 32,63 H 2,13 Cl 59,58 N 4,73

MS: m/e = 291 (M⁺, Isotopenmuster für Cl₅).

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(methoxy-N,N-dimethylamino-methylen)-
1,3-cyclopentadien (69)



Weg M

100 mg (0,34 mmol) 68 werden in wenig trockenem Methanol gelöst und mit einem Überschuß Natriummethylat in Methanol versetzt. Man schüttelt 10 Minuten bei Raumtemperatur bis die rotbraune Farbe in gelb übergegangen ist, gießt in Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet die organische Phase und engt bis auf 2 ml ein. Die ausfallenden, gelblich weißen Kristalle werden abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 75 mg (73% d.Th.)

Weg N

100 mg (0,29 mmol) 70 werden bei einer Reaktionszeit von 3 Stunden wie unter Weg M behandelt.

Ausbeute: 10 mg (12% d.Th.)

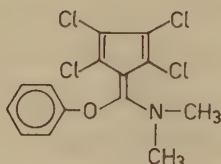
Schmp.: 141°C (Zers.)

Analyse: $C_9H_9Cl_4NO$ (289,0)

Ber.: C 37,41 H 3,14 Cl 49,07 N 4,85

Gef.: C 37,71 H 3,11 Cl 45,61 N 4,52

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N-dimethylamino-phenoxy-methylen)-
1,3-cyclopentadien (70)



1,6 g (10 mmol) N-(Dichlormethylen)-N,N-dimethylammonium-chlorid und 1,88 g (20 mmol) Phenol werden in 30 ml Methylen-chlorid 60 Minuten gekocht. Das Methylenchlorid und der ent-standene Chlorwasserstoff werden an der Ölpumpe möglichst voll-ständig abgezogen und das zurückbleibende N,N-Dimethyl-N-(di-phenoxy-methylen)ammonium-chlorid ¹¹⁰⁾ mit 25 ml trockenem Äther versetzt. Dann werden 1,0 g (5 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und 1 ml DMSO zugegeben und unter Rühren 10 Stunden am Rückfluß gekocht. Man gießt in Wasser, extra-hiert mit Äther und wäscht diesen mehrmals mit Wasser. Nach dem Trocknen wird die Lösung bis auf 20 ml eingeeengt, mit der- gleichen Menge Petroläther vermischt und stehengelassen. 70 kristallisiert in Form gelber Nadeln und wird aus Äther umkristallisiert.

Schmp.: 172-3°C

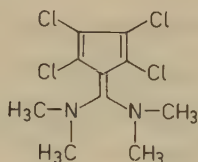
Ausbeute: 0,55 g (32% d.Th.)

Analyse: C₁₄H₁₁Cl₄NO (351,1)

Ber.: C 47,90 H 3,15 Cl 40,40 N 3,99

Gef.: C 48,08 H 2,96 Cl 39,45 N 3,91

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(N,N,N',N'-tetramethyl-diaminomethylen)-
1,3-cyclopentadien (71)



100 mg (0,34 mmol) 68 werden in wenig DMSO gelöst und mit einem Überschuß wässriger 40-proz. Dimethylaminlösung versetzt. Man schüttelt bis die rotbraune Farbe verschwunden ist, gießt in Wasser, extrahiert mit Chloroform, trocknet die organische Phase und engt diese bis auf 2 ml ein. Die ausfallenden, farblosen Kristalle werden abgesaugt und aus Tetrachlor-kohlenstoff umkristallisiert.

Schmp.: 195°C (Zers.) Lit.¹⁸⁾: 202-5°C (Zers.)

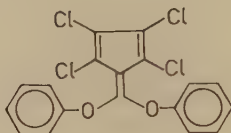
Ausbeute: 70 mg (68% d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₂Cl₄N₂ (302,0)

Ber.: C 39,77 H 4,00 Cl 46,95 N 9,27

Gef.: C 39,73 H 3,95 Cl 44,56 N 9,01

1,2,3,4-Tetrachlor-5-(diphenoxymethylen)-1,3-cyclopentadien (72)



Bei der Synthese von 70 entsteht gleichzeitig 72. Dieses wird auf folgendem Wege isoliert. Die Lösung, die nach dem vollständigen Ausfällen von 70 zurück bleibt, wird eingeeengt und das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien und Phenol bei 40°C und 0,01 Torr absublimiert. Anschließend wird an Kieselgel 60 mit Cyclohexan als Fließmittel chromatographiert. Die orange Zone wird gesammelt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält goldgelbe Kristalle.

Schmp.: 129-31°C Lit.¹⁹⁾: 133-5°C

Ausbeute: 0,2 g (10% d.Th.)

Analyse: C₁₈H₁₀Cl₄O₂ (400,1)

Ber.: C 54,04 H 2,52 Cl 35,44

Gef.: C 53,91 H 2,35 Cl 34,78

Protonierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentyliden-
cyclopentadienylanions (80)

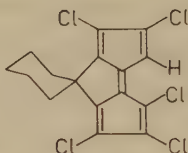
Zu 0,23g (10 mmol) Natrium werden unter Stickstoff langsam 3 ml wasserfreies Methanol getropft. Nach beendeter Gasentwicklung und Abkühlen auf -50°C wird eine Lösung von 0,54 g (2 mmol) 28 in 10 ml trockenem THF zugegeben und 5 Minuten gerührt. Dann versetzt man mit 10 ml 10-proz. wässriger Salzsäure und gleichzeitig 30 ml Petroläther, läßt kurz rühren und dann die wässrige Phase ausfrieren. Der Petroläther wird abgossen und an der Ölpumpe abgezogen. Der Rückstand wird ^1H NMR-spektroskopisch untersucht.

Isomerisierung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclohexyliden-
1,3-cyclopentadiens (29) mit Trifluoressigsäure

100 mg 29 werden in 0,8 ml Hexachlorbutadien, CCl_4 oder D_8 -Toluol gelöst, ausgiebig mit Stickstoff gespült und im NMR-Röhrchen unter Stickstoff mit wenig Trifluoressigsäure versetzt. Man läßt 6 Stunden unter Luftabschluß bei Raumtemperatur stehen. Es tritt vollständige Isomerisierung ein. Dann wird die Lösung mit trockenem Natriumcarbonat auf eine NMR-Fritte gegeben und sofort in ein zweites, mit Stickstoff gespültes NMR-Röhrchen gedrückt. Die Veränderungen im Spektrum werden anschließend beobachtet.

Die Isomerisierungen von 26 und 28 werden analog, aber bei 75°C ausgeführt.

1',2',3',5',6'-Pentachlor-spiro [cyclohexan-1,7'-cyclo-
penta [a] pentalen] (24)



225 mg (0,5 mmol) **42** werden unter Stickstoff in 20 ml Petroläther gelöst und im Wasserbad bei 20°C während einer Stunde mit einer Lösung von 130 mg (0,6 mmol) Triisopropylphosphit in 5 ml Petroläther versetzt. Man läßt noch 1 Stunde bei 20°C rühren, gießt in Wasser und schüttelt dieses mit Petroläther aus. Die organische Phase wird eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel 60 mit n-Hexan als Fließmittel chromatographiert. Die violette Zone wird aufgefangen und eingeeengt. Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther ergibt feine, dunkle, grünschimmernde Nadeln.

Schmp.: 160°C

Ausbeute: 120 mg (62% d.Th.)

Analyse: C₁₆H₁₁Cl₅ (380,5)

Ber.: C 50,50 H 2,91 Cl 46,58

Gef.: C 50,75 H 2,79 Cl 43,65

¹HNMR (CCl₄): 5,79 (s, 5-Ring-H), 2,0 - 1,4 (m, Cyclohexan-H).

IR (KBr): 2930 (s), 2855 (m), 2850 (m), 1618 (w),
1588 (m), 1505 (w), 1450 (m), 1291 (s),
1218 (s), 1182 (s), 1175 (s), 1152 (s),
1096 (m), 900 (m), 811 (s) cm⁻¹.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 320 (4,34), 334 (4,60),$
351 (4,61), 515 nm (2,64).

MS: $m/e = 378 (M^+, \text{Isotopenmuster für } Cl_5).$

Literaturverzeichnis

- 1: J.Thiele, Ber.Deut.Chem.Ges. 33, 666 (1900).
- 2: C.Jutz und H.Amschler, Chem.Ber. 97, 3331 (1964).
- 3: K.Hartke, E.Schmidt, M.Castillo und J.Bartulin, Chem.Ber. 99, 3268 (1966).
- 4: K.Hartke und L.Sepúlveda, Arch.Pharm.(Weinheim) 300, 68 (1967).
- 5: K.Hartke und G.Salamon, Chem.Ber. 103, 133 (1970).
- 6: K.Hafner, K.H.Vöpel, G.Ploss und C.König, Liebigs Ann.Chem. 661, 52 (1963).
- 7: K.Hafner, G.Schulz und K.Wagner, Liebigs Ann.Chem. 678, 39 (1964).
- 8: R.Kyburz, H.Schaltegger und M.Neuenschwander, Helv.Chim. Acta 54, 1037 (1971).
- 9: Consort. f. elektrochem. Industrie G.m.b.H. (Erf.: W.Freiesleben), D.B.P. Nr. 1146050, (1.Sept. 1961)
[C.A. 59, 9914a].
- 10: W.Freiesleben, Angew.Chem. 75, 576 (1963).
- 11: M.Neuenschwander und B.Granwehr, Chimia 28, 59 (1974).
- 12: A.Roedig, Liebigs Ann.Chem. 569, 161 (1950).
- 13: E.T.McBee, R.K.Meyers und C.F.Baranauckas, J.Am.Chem.Soc. 77, 86 (1955).
- 14: E.T.McBee, J.A.Bosoms und C.J.Morton, J.Org.Chem. 31, 768 (1966).
- 15: J.A.Krynitsky und R.W.Bost, J.Am.Chem.Soc. 69, 1918 (1947).
- 16: J.S.Newcomer und E.T.McBee, J.Am.Chem.Soc. 71, 952 (1949).
- 17: A.Roedig und L.Hörnig, Liebigs Ann.Chem. 598, 208 (1956).
- 18: K.Hafner und F.Schmidt, Tetrahedron Lett. 1973, 5101.

- 19: E.T.McBee, E.P.Wessler, R.Hurnaus und I.Hodgins,
J.Org.Chem. 37, 1100 (1972).
- 20: G.Wulfsberg und R.West, J.Am.Chem.Soc. 94, 6069 (1972).
- 21: C.K.Ingold und L.C.Nickolls, J.Chem.Soc. 121, 1638 (1922).
- 22: R.Lukeš und K.Syhora, Chem.Listy 46, 731 (1952).
- 23: G.Charles, Bull.Soc.Chim.Fr. 1963, 1559, 1566, 1573, 1576.
- 24: G.A.Bihlmayer, F.J.Kunz und O.E.Polansky, Monatsh.Chem.
97, 1293 (1966).
- 25: K.Hartke, Angew.Chem. 76, 781 (1964).
- 26: H.Bredereck, F.Effenberger und H.J.Botsch, Chem.Ber. 97,
3397 (1964).
- 27: C.Metzger und R.Wegler, Chem.Ber. 101, 1131 (1968).
- 28: G.Korschun und C.Roll, Bull.Soc.Chim.Fr. [4] 33, 1106
(1923).
- 29: E.J.Stamkuis, W.Maas und H.Wynberg, J.Org.Chem. 30,
2160 (1965).
- 30: R.M.Acheson, M.W.Foxton, P.J.Abbot und K.R.Mills,
J.Chem.Soc. C 1967, 882.
- 31: H.Ahlbrecht und S.Fischer, Tetrahedron 26, 2837 (1970).
- 32: E.Sturm und K.Hafner, Angew.Chem. 76, 862 (1964).
- 33: D.Meuche, Helv.Chim.Acta 49, 1278 (1966).
- 34: T.Schaefer und T.Yonemoto, Can.J.Chem. 42, 2318 (1964).
- 35: J.Thiec und J.Wiemann, Bull.Soc.Chim.Fr. [5] 23, 177
(1956); 25, 207 (1958).
- 36: J.F.Chiang und S.H.Bauer, J.Am.Chem.Soc. 92, 261 (1970).
- 37: C.Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen
Chemie, 2.Aufl., S.162, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 38: H.Burzlaff und W.R.Kerwath, Chem.Ber. 108, im Druck.

- 39: J.Seibl, Massenspektrometrie, 1.Aufl., S.22, Akad. Verlagsanstalt, Frankfurt am Main 1970.
- 40: S.Winstein und N.J.Holness, J.Am.Chem.Soc. 77, 5562 (1955).
- 41: Z.Arnold und J.Zemlička, Collect.Czech.Chem.Comm. 25, 1302 (1960).
- 42: G.R.Knox, J.D.Munro, P.L.Pauson, G.H.Smith und W.E.Watts, J.Chem.Soc. 1961, 4619.
- 43: K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz, E.Sturm und K.H.Vöpel, Angew.Chem. 75, 35 (1963).
- 44: G.Seitz, Pharmaz. Zentralhalle 107, 362 (1968).
- 45: H.Eilingsfeld, M.Seefelder und H.Weidinger, Chem.Ber. 96, 2671 (1963).
- 46: H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961).
- 47: H.Bredereck, F.Effenberger und E.Henseleit, Chem.Ber. 98, 2754 (1965).
- 48: T.Clerc und E.Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, 1.Aufl., S.54, Akad.Verlagsanstalt, Frankfurt am Main 1970.
- 49: D.B.Davies und M.A.Khaled, J.C.S. Perkin II, 1973, 1651.
- 50: E.S.Stern und C.J.Timmons, Gillam and Stern's introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry, 3.Aufl., S.185, E.Arnold Ltd, London 1970.
- 51: R.Hollenstein, W.v.Philipsborn, R.Vögeli und M.Neuenchwander, Helv.Chim.Acta 56, 847 (1973).
- 52: H.Günther, NMR-Spektroskopie, 1.Aufl., S.113f, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 53: G.J.Karabatsos, C.E.Orzech Jr. und N.Hsi, J.Am.Chem.Soc. 88, 1817 (1966).

- 54: R.U.Lemieux, T.L.Nagabhushan und B.Paul, Can.J.Chem. 50, 773 (1972).
- 55: W.E.Stewart und T.H.Siddal III, Chem.Rev. 70, 517 (1970).
- 56: T.Ledaal, Tetrahedron Lett. 1968, 1683.
- 57: N.Nakagawa, K.Niki, Y.Takeuchi und I.Kumagai, Chem.Let. 1972, 1239.
- 58: I.Leupold, H.Musso und J.Vičar, Chem.Ber. 104, 40 (1971).
- 59: F.H.A.Rummens und R.H.Krystynak, J.Am.Chem.Soc. 94, 6914 (1972).
- 60: Lit.⁵⁰⁾, S.32.
- 61: R.W.Taft Jr., J.Am.Chem.Soc. 79, 1045 (1957).
- 62: H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., S.281, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 63: Lit.⁵⁰⁾, S.37.
- 64: Lit.⁶²⁾, S.382 f.
- 65: W.J.Potts, J.Chem.Phys. 23, 65 (1955).
- 66: H.L.Ammon und G.L.Wheeler, J.C.S.Chem.Communic. 1971, 1032.
- 67: R.Böhme und H.Burzlauff, Chem.Ber. 107, 832 (1974).
- 68: J.H.Crabtree und D.J.Bertelli, J.Am.Chem.Soc. 89, 5384 (1967).
- 69: A.P.Downing, W.D.Ollis und I.O.Sutherland, J.Chem.Soc. B 1969, 111.
- 70: A.Mannschreck und U.Koelle, Tetrahedron Lett. 1967, 863.
- 71: K.Hartke und G.Salamon, Chem.Ber. 103, 147 (1970).
- 72: H.Kessler und W.Rundel, Chem.Ber. 101, 3350 (1968).
- 73: A.Jaescke, H.Muensch, H.G.Schmid, H.Friebolin und A.Mannschreck, J.Mol.Spectrosc. 31, 14 (1969).
- 74: T.Drakenberg, K.I.Dahlqvist und S.Forsén, J.Phys.Chem. 76, 2178 (1972).

- 75: K.Mislow, Einführung in die Stereochemie, 1.Aufl.,
S.73 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 76: Lit.⁵²⁾, S.248.
- 77: J.Hine und D.B.Knight, J.Org.Chem. 35, 3946 (1970).
- 78: D.B.Knight, R.L.Hartless und D.A.Jarvis, J.Org.Chem.
37, 688 (1972).
- 79: A.Binder, Dissertation, Marburg 1973.
- 80: P.Yates, Fulvenes, in: Adv. in alicyclic chemistry Vol.2,
S.146, Hrsg. H.Hart und G.J.Karabatsos, Academic Press,
New York u. London 1968.
- 81: W.J.Gelsema, C.L.deLigny, A.G.Remijnse und H.A.Blijleven,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 85, 647 (1966).
- 82: A.van Veen, A.J.Hoefnagel und B.M.Wepster, Rec.Trav.
Chim.Pays-Bas 90, 289 (1971).
- 83: R.G.Bates, M.Paabo und R.A.Robinson, J.Phys.Chem. 67,
1833 (1963).
- 84: W.B.DeMore, H.O.Pritchard und N.Davidson, J.Am.Chem.Soc.
81, 5874 (1959).
- 85: K.V.Scherer Jr., J.Am.Chem.Soc. 85, 1550 (1963).
- 86: H.Dürr und G.Scheppers, Liebigs Ann.Chem. 734, 141 (1970).
- 87: P.L.Pauson und B.J.Williams, J.Chem.Soc. 1961, 4153.
- 88: E.C.Schreiber und E.I.Becker, J.Am.Chem.Soc. 76, 3354,
6125 (1954).
- 89: H.Prinzbach, Pure Appl.Chem. 28, 281 (1971).
- 90: V.Mark, Tetrahedron Lett. 1961, 333.
- 91: A.E.Ginsberg, R.Paatz und F.Korte, Tetrahedron Lett.
1962, 779.
- 92: P.T.Kwitowski und R.West, J.Am.Chem.Soc. 88, 4541 (1966).
- 93: R.West und P.T.Kwitowski, J.Am.Chem.Soc. 90, 4697 (1968).

- 94: P.J.Wheatley, J.Chem.Soc. 1961, 4936.
- 95: Organic Synthesis, Coll. Vol. 5, S.901, Hrsg. H.E.Baumann, John Wiley und Sons, New York, London, Sydney und Toronto 1973.
- 96: Lit.⁵²⁾, S.66.
- 97: A.L.Van Geet, Anal.Chem. 40, 2227 (1968).
- 98: K.N.Campbell, A.H.Sommers und B.K.Campbell, J.Am.Chem.Soc. 66, 82 (1944).
- 99: D.G.Norton, V.E.Haury, F.C.Davis, L.J.Mitchell und S.A.Ballard, J.Org.Chem. 19, 1054 (1954).
- 100: H.H.Bosshard, R.Mory, M.Schmid und Hch.Zollinger, Helv. Chim.Acta 42, 1653 (1959).
- 101: A.Roedig und L.Hörnig, Chem.Ber. 88, 2003 (1955).
- 102: C.K.Bradsher, F.C.Brown und R.J.Grantham, J.Am.Chem.Soc. 76, 114 (1954).
- 103: N.J.Leonard und J.V.Paukstelis, J.Org.Chem. 28, 3021 (1963).
- 104: H.Böhme und K.Hartke, Chem.Ber. 93, 1305 (1960).
- 105: B.Loew und K.M.Snader, Chem.Ind.(London) 1965, 15.
- 106: B.Loew und M.M.Goodman, Chem.Ind.(London) 1967, 2026.
- 107: J.M.Bohen, M.M.Joullié, F.A.Kaplan und B.Loew, J.Chem. Educ. 50, 367 (1973).
- 108: J.C.Gilbert und S.A.Monti, J.Chem.Educ. 50, 369 (1973).
- 109: F.H.Suydam, W.E.Greth und N.R.Langerman, J.Org.Chem. 34, 292 (1969).
- 110: H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew.Chem. 85, 837 (1973).

Lebenslauf

21.12.1944	Geboren als Sohn des Kaufmanns Hans-Erich Fick und seiner Ehefrau Gisela geb. Bußmann in Hamburg
1.4.1951 - 31.3.1955	Besuch der Volksschule in Großensee
1.4.1955 - 31.3.1964	Besuch des Gymnasiums Hamburg-Rahlstedt
8.2.1964	Abitur
1.4.1964 - 31.3.1965	Grundwehrdienst
1.4.1965 - 31.3.1967	Praktikantenzeit in der Hohenfelder Apotheke in Hamburg
13.3.1967	Pharmazeutische Vorprüfung
SS 1967 - WS 1969/70	Pharmaziestudium an der Johann-Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main
15.4.1970	Pharmazeutisches Staatsexamen
SS 1970	Pharmaziestudium an der Universität Hamburg
WS 1970/71	Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn
SS 1971 - SS 1973	Chemiestudium an der Philipps-Universität
ab WS 1972/73	Beginn der vorliegenden Dissertation am Pharmazeutischen Institut unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. Hartke
11.10.1973	Diplom im Fach Chemie
26.2.1975	Approbation als Apotheker
ab WS 1972/73	wissenschaftlicher Angestellter

Meine akademischen Lehrer waren die Herrn Professoren:

Aurich, Bäßler, Böhme, Dänzer, Egle, Follmann, Försterling, Grimmer, Hartke, Hoffmann, Janecke, Kindl, Kretschmann, Kriegelstein, Laubender, Luck, Maier, Oelschläger, Perst, Reichardt, Royen, Schmidt, Schneider, Schweig, Stork, Thoma, Thorn, Trost, Wilk, Witzel.

